



Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie

Abdallah Nouri

► To cite this version:

Abdallah Nouri. Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie. Electromagnétisme. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2008. Français. NNT: . tel-01331334

HAL Id: tel-01331334

<https://hal.science/tel-01331334>

Submitted on 13 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Spécialité : Energétique Physique

préparée aux laboratoires ***LEGI et SIMAP-EPM***

dans le cadre de ***l'Ecole Doctorale : Mécanique et Energétique***

présentée et soutenue publiquement

par

Abdallah NOURI

Le 04 Septembre 2008

**ETUDE DE L'INFLUENCE DES FORCES MAGNETIQUES SUR
L'HYDRODYNAMIQUE ET LE TRANSFERT DE MATIERE
EN ELECTROCHIMIE**

Directeur de thèse : A. ALEMANY

JURY

**M. Y. DELANNOY
M. J-P.CHOPART
M. J. DECONINCK
M. A. ALEMANY
M. P. MOLHO
M. O. AABOUBI**

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Examineur

Avant-propos

Chaque personne doit ses progrès à son entourage, qui intervient pour la soutenir au cours d'étapes cruciales dans sa vie. Ce travail n'aurait pas abouti sans l'aide de nombreuses personnes, même si cette aide a été quelquefois ponctuelle. Les actions ne valent que par les intentions et chacun n'a pour lui que ce qu'il a eu réellement l'intention de faire... L'espace ne permet pas de nommer toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de connaître. Il se peut que certaines ne figurent pas ici ; je n'en oublie cependant aucune dans ma pensée et ma reconnaissance va à toutes ainsi que mes remerciements.

Avant tout, j'ai eu la chance de croiser durant mon cursus depuis mon enfance jusqu'à ce jour de nombreux enseignants. Je leur témoigne ma sincère reconnaissance et ma profonde estime pour leur sincérité, patience et abnégation. Je leur dois ce travail en tout premier lieu.

Mes débuts à l'INP de Grenoble ont bénéficié de la formation doctorale Energétique physique, filière physique des transferts. J'exprime ma reconnaissance au responsable de la formation M. George BERTHOUD pour sa confiance et son soutien.

Constamment à l'écoute, M. Antoine ALEMANY, Directeur de recherche au CNRS et responsable de l'équipe Pamir-MHD, a toute ma gratitude et mon respect pour l'encadrement de ma thèse malgré ses nombreuses obligations. Il a su simultanément me guider et me donner la possibilité d'avoir une autonomie grandissante au fil de la thèse. Je lui voue également une estime sans mesure pour sa rigueur scientifique.

Durant mes premières années de thèse j'ai eu le privilège de travailler avec M. Gérard COGNET professeur à l'INP de Grenoble ; sincère envers moi, je lui témoigne ma reconnaissance pour sa compréhension concernant ma situation, et je lui dois tout mon respect et ma confiance.

A M. Jean-Paul CHOPART, professeur à l'Université de Reims Champagne Ardennes, je présente mes remerciements pour sa disponibilité et pour toutes les discussions que nous avons eues. Je lui dois tout mon respect. Que M. Johan DECONINCK, Professeur à l'Université VRIJE de Bruxelles, trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. La présence de M. Pierre MOLHO, chargé de recherche au CNRS, et M. Omar AABOUBI, maître de conférences à l'Université de Reims Champagne Ardennes dans mon jury m'honore. Je leur témoigne mon grand respect pour l'attention qu'ils ont accordée à mon travail. Je suis également sensible à l'honneur qu'ils me faites en trouvant de l'intérêt aux résultats de mes recherches.

Je remercie le professeur Yves DELANNOY, de présider mon jury. Je lui suis très reconnaissant pour son soutien et pour l'attention portée à la lecture de ma thèse. Je le remercie aussi de me permettre de travailler avec lui dans un futur proche. Je lui dois tout mon respect.

Merci à M. Vaclav SOBOLIK, professeur à l'Université de la Rochelle, pour son aide et le service très important qu'il a apporté à ce travail. Je lui adresse mon respect pour sa grande

générosité et son savoir-faire en ce qui concerne la réalisation et l'utilisation des micro-électrodes. Sans lui, ce travail n'aurait pas abouti.

Je tiens sincèrement à exprimer ma reconnaissance aux directeurs des laboratoires LEGI, LCMI et EPM-SIMAP, qui m'ont accueilli, accordé leur confiance et ont permis la réalisation de mes objectifs. Merci aux chercheurs, doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai pu rencontrer et côtoyer par une ambiance amicale. Je remercie Philippe MATHON avec qui je travaille dans l'équipe, pour ses suggestions, ses encouragements et sa patience à mon égard. De même, mes pensées vont vers tous les autres membres de l'équipe.

En dehors du laboratoire, le destin a fait que je rencontre des amis et frères de l'USTHB d'Alger, de l'Université de Laghouat et de l'Institut d'Aéronautique de Blida, auprès desquels j'ai trouvé aide et conseils. Sans oublier la famille VOGEL, hospitalière, je la remercie et je lui témoigne ma gratitude pour ses encouragements. Je tiens aussi à remercier la famille BELAID à qui je témoigne ma gratitude pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier le personnel du LCMI, Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble, pour leur chaleureux accueil et leur disponibilité. Il m'a été possible de travailler avec eux en utilisant les infrastructures mises à ma disposition à deux reprises par an pendant deux semaines, période courte, mais fructueuse.

La mise en oeuvre des expériences réalisées doit son succès aux nombreux techniciens et ingénieurs des laboratoires avec qui j'ai travaillé. Je tiens à leur adresser mes remerciements pour leurs réalisations et leurs disponibilités. Pour l'étude numérique, je remercie également les personnes du service d'informatique pour leur aide. Sans citer les noms je leurs témoigne ma gratitude à tous, chercheurs, ingénieurs et techniciens.

Vivre et travailler dans ce contexte, m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes. Je les remercie toutes pour leur aide et leur soutien. Finalement, pour chacun de vous, j'espère que nos relations ne s'arrêteront pas ici, et que nous aurons l'occasion de collaborer dans le futur. J'espère que mon travail sera utile à d'autres personnes.

Abdallah NOURI,
Le 09 juillet 2008

Dédicace

Après tous, toutes mes œuvres sont pour le bon Dieu tout puissant, et le miséricordieux, que le bon Dieu nous pardonne.

Je remercie mes parents à qui je ne peux rendre tout ce qu'ils m'ont donné, aussi mes frères et sœurs, pour leur aide et encouragements qui m'ont été d'une grande utilité, ainsi je vous remercie comme il se doit, sans oublier mes frères et amis où qu'ils soient.

Je les remercie tous pour leur amitié et prière, je leur dédie ce travail.

J'espère et je prie pour vous tous, que le bon Dieu vous exauce.

Sommaire

Tables des matières détaillées.....	viii
Introduction générale	1
Nomenclature.....	5

Première partie

CHAPITRE I : Position du problème théorique du transfert de matière en hydrodynamique.....	11
II : Hydrodynamique et transfert de matière contrôlé par champ magnétique. Magnéto-électrochimie.....	27

Deuxième partie

III : Montage expérimental et méthodologies des mesures.....	49
IV : Résultats et interprétations : cas du Ferri ferrocyanure.....	59
V : Résultats et interprétations : cas du Cuivre.....	79

Troisième partie

VI : Résolution numérique : hydrodynamique et transfert de matière contrôlés par les forces magnétiques.....	99
Conclusion générale.....	123
Références bibliographiques.....	127

RESUME : L'effet des champs magnétiques sur les processus de transfert de matière peut se manifester essentiellement du fait de l'existence de deux champs de forces : les forces électromagnétiques qui résultent de l'interaction du champ magnétique B avec la densité de courant j selon : $F_L = j \times B$. L'autre champ de force a été mis en évidence beaucoup plus récemment. Il s'agit d'une force agissant sur les espèces paramagnétiques en solution : $F = (\chi_m / 2\mu_0) B^2 \nabla C$, avec χ_m la susceptibilité magnétique molaire, μ_0 la perméabilité magnétique et C la concentration d'espèce paramagnétique). Cette expression, qui résulte d'une approche énergétique. Le travail présenté a pour objectif d'une part de mettre en évidence l'existence des forces d'origine magnétique, et d'autre part de quantifier leur influence sur les processus de transfert de matière. Le travail est basé sur une double approche expérimentale et théorique. Sur le plan expérimental une cellule électrochimique a été réalisée dans une configuration aussi simple que possible pour permettre une analyse qui s'écarte des géométries souvent adoptées utilisant des électrodes circulaires. Cette cellule est de forme parallélépipédique ce qui permet de mieux contrôler les distributions de courant électrique et d'imposer un champ magnétique parallèle à la densité de courant, éliminant au maximum les forces électromagnétiques. Les expériences réalisées permettent de mesurer les densités de courant locales et globales et de suivre leurs évolutions en fonction du champ magnétique. Ces mesures sont complétées par l'enregistrement du champ de vitesse effectué sous champ pour la première fois, à l'aide de sonde à ultrason. Sur le plan théorique, le travail se fonde sur la modélisation numérique des écoulements (CFD model). Cette approche a été réalisée en deux dimensions en supposant par ailleurs le régime permanent, ce qui a limité l'approche à des champs magnétiques modérés. Au delà de certaines valeurs, des instabilités se manifestent, ne permettant pas une exploitation du modèle. Des travaux ultérieurs seront très utiles pour une validation totale. Par ailleurs, une approche phénoménologique des processus a permis de retrouver les lois d'évolution des transferts de matière en $B^{2/3}$ identifiées par la plupart des expérimentateurs. La confrontation des résultats théoriques et expérimentaux révèle un excellent accord, même si cette comparaison est limitée aux faibles valeurs du champ pour les raisons déjà énoncées, ce qui permet finalement de confirmer l'existence du champ de force magnétique comme élément susceptible de contrôler les transferts en électrochimie.

MOTS CLES : Electrode rectangulaire, magnétohydrodynamique, para-magnétohydrodynamique, espèces paramagnétiques, transfert de matière, polarographie, électrodéposition, simulation numérique, sonde électrochimique (micro-électrodes), mesures des vitesses par sonde ultrasons à vélocimétrie, instabilités.

TITLE: Study of the influence of the magnetic forces on the hydrodynamics and the transfer of matter in electrochemistry

ABSTRACT: The effect of the magnetic fields on the matter transfer processes can appear primarily before the existence of two forces. The first one is the electromagnetic force which result from the interaction of the magnetic field B with the current density J according to: $F_L = j \times B$. The other force is the one acting on the paramagnetic species in solution: $F = (\chi_m / 2\mu_0) B^2 \nabla C$, with χ_m molar magnetic susceptibility, μ_0 the magnetic permeability and C concentration of paramagnetic species. This expression results from an energy approach. The work presented here aims on one hand to highlight the existence of the forces of magnetic origin and, on the other hand, to quantify their influence on matter transfer processes. This work is based on both an experimental and theoretical approaches. From an experimental point of view, an electrochemical cell was carried out in a simple configuration to allow an analysis that deviates from the often adopted geometries using circular electrodes. This cell is a parallelepiped that makes it possible to finely control the distributions of electric current and to impose a parallel magnetic field to the current density, eliminating the electromagnetic forces. The experiments carried out permit to measure the local and total current densities and to follow their evolution according to the magnetic field. These measurements are supplemented by recording the velocity field carried out under field for the first time, using ultrasound velocimetry. From theoretical point of view, the work was based on the numerical modelling of the flow. This approach was carried out in two dimensions by supposing the permanent mode, which limited the approach to moderate magnetic fields. Beyond certain values, instabilities appear, not allowing an exploitation of the model. Later work will be very useful for a total validation. In addition, a phenomenological approach of the processes leads to laws of evolution of the matter transfers in $B^{2/3}$ identified by the majority of the experimenters. The confrontation of the theoretical and experimental results reveals an excellent agreement, even if this comparison is limited to the low values of the magnetic field, for the already stated reasons, that finally confirms the existence of the magnetic force field likely to control the transfers in electrochemistry.

KEY WORDS: Rectangular electrode, magnetohydrodynamic, para-magnetohydrodynamics, paramagnetic species, matter transfer, polarography, electrodeposition, numerical simulation, electrochemical probe (micro-electrodes), ultrasound velocity measuring technique (velocimetry), instability.

Tables des matières

	Pages
Introduction générale.....	1
Nomenclature.....	5
 <i>Première partie</i> 	
<i>Chapitre I. Position du problème théorique du transfert de matière en hydrodynamique.</i>	11
I.1 Introduction	11
I.2 Bilans de conservation de masse et de quantité de mouvement	12
a). Bilan de conservation de la masse.....	12
b). Bilan de conservation de quantité de mouvement : convection forcée.....	12
c). Bilan de conservation de quantité de mouvement : convection naturelle.....	12
I.3 Les mécanismes du transfert ionique dans les électrolytes	13
a). Systèmes électrochimiques	13
b). Solutions électrolytiques	14
c). Mobilité ionique	15
I.4 Densité de flux de matière. Cas général	14
I.5 Densité du courant électrique en solution électrolytique.....	15
I.6 Bilan de conservation des espèces	16
I.7 Limitation et régime de contrôle en électrochimiques.....	17
a). Réaction lente, limitation cinétique.....	17
b). Réaction rapide, limitation diffusionnelle.....	18
c). Conséquences	19
I.8 Orientations des électrodes et convection naturelle.....	19
a). Cas des électrodes verticales	19
b). Cas des électrodes horizontales	20
I.9 Système d'équations	21
a). Adimensionnalisation du système d'équation	21
b). Interprétation physique des paramètres sans dimension.....	22
I.10 Relation entre les nombres sans dimension en thermique	24
a). Mode de recirculation	
b). Mode de stratification	

Chapitre II. Hydrodynamique et transfert matière contrôlés par champ magnétique. Magnéto-électrochimie. **27**

II.1	Introduction.....	27
II.2	But de la thèse.....	28
II.3	Action de la force électromagnétique (force de Lorentz).....	29
	a). Introduction.....	29
	b). Effet de la force Lorentz.....	29
II.4	Les forces magnétiques.....	32
	a). Mécanisme et propriété.....	32
	b). Convection et transfert de matière générés par les forces magnétiques.....	33
II.5	Morphologie du dépôt en présence de champ magnétique.....	35
II.6	Effets des bords.....	36
II.7	Equations et analyse phénoménologique.....	38
	a). Stabilité de l'équilibre statique sous l'effet de variations volumiques.....	38
	b). Convection naturelle en présence de réactions électrochimiques.....	39
	c). Cas étudiés.....	42
II.8	Conclusion.....	44

Deuxième partie

Chapitre III. Montage expérimental et méthodologie des mesures. **49**

III.1	Introduction.....	49
III.2	Description des dispositifs expérimentaux.....	50
	III.2.1 Dispositifs réalisés.....	50
	a). Cellule expérimentale.....	50
	b). Les électrodes	51
	III.2.2 Les infrastructures offertes par le LCMI.....	52
	a). Bobines magnétiques (M5).....	52
	b). Table de pilotage et commande de l'électro-aimant.....	53
III.3	Montage opératoire.....	54
	III.3.1 Méthode électrochimique : polarographie.....	54
	III.3.2 Méthodologie et mode opératoire.....	54
	III.3.3 Montage potentiostatique : Mesures des courants limites.....	55
III.4	Vélocimétrie ultrasonore à effet Doppler	55
	III.4.1 Principe de la mesure vélocimétrie.....	55
	III.4.2 Réalisation expérimentale.....	56

Chapitre IV. Résultats et interprétations : cas du Ferri ferrocyanure. 59

IV.1	Transfert de matière sous champ sans dépôt électrochimique.....	59
IV.1.1	Solution électrolytique : Ferri ferrocyanure en présence de K_2SO_4 en excès.....	59
IV.1.2	Expériences réalisées.....	60
IV.2	Transfert de matière en fonction du champ B : cas du canal ouvert.....	61
IV.2.1	Distance inter électrodes $h=1mm$	61
a).	Electrode de travail inférieure face vers le haut ($h=1mm$).....	61
b).	Electrode de travail supérieure face vers le bas ($h=1mm$).....	63
c).	Analyse des résultats.....	63
IV.2.2	Canal de hauteur $h=10mm$, électrode de travail supérieure.....	64
a).	Electrode de travail en mode cathodique.....	65
b).	Electrode de travail en mode anodique.....	65
c).	Evolution du courant limite en fonction du champ magnétique.....	66
IV.2.3	Canal de hauteur $h=25mm$	66
a).	Résultats pour les deux modes anodiques et cathodiques.....	66
IV.3	Cavité fermée sous champ, électrodes horizontales ($h=10mm$).....	67
IV.3.1	Electrode de travail en partie supérieure.....	68
a).	Mode anodique.....	68
b).	Mode cathodique.....	68
IV.3.2	Comparaison entres cellule avec et sans effet de bord.....	69
IV.3.3	Evolution du courant limite en fonction du champ pour la cavité fermée.....	69
IV.4	Mesure des profils de vitesse par anémométrie ultrasons.....	70
a).	Canal horizontal, électrode de travail inférieure en mode anodique $h=25mm$	70
b).	Canal horizontal, électrode de travail inférieure en mode cathodique $h=25mm$	72
IV.5	Transfert de matière locale mesuré par les microélectrodes.....	73
IV.5.1	Canal avec électrodes horizontales $h=1mm$	74
IV.5.2	Canal avec électrodes horizontales $h=10mm$	76
I.V.5.3	Cavité fermée avec électrodes horizontales $h=10mm$	77

Chapitre V. Résultats et interprétations : cas du Cuivre. 79

V.1	Introduction.....	79
V.2	Transfert de matière sous champ magnétique avec électrodéposition.....	79
V.2.1	Solution électrolytique : Sulfate de Cuivre en milieu H_2SO_4	79
V.2.2	Influence de la direction du champ B vis-à-vis du plan des électrodes.....	80
a).	Canal avec champ magnétique parallèle aux électrodes verticales.....	81
b).	Canal avec champ vertical perpendiculaire aux électrodes horizontales.....	82
V.3	Similitude et analyse Phénoménologique.....	84
a).	Cas stable.....	84
b).	Cas instable.....	84
V.3.1	Convection mixte naturelle et magnétique.....	85
a).	Cas de la force de Lorentz loi en $B^{1/2}$	85
b).	Cas de la force paramagnétique loi en $B^{2/3}$	85

V.4	Formulation et nombres sans dimensions.....	87
	V.4.1 Choix des échelles : convection naturelle dominante.....	87
	V.4.1 Choix des échelles : convection magnétique dominante.....	88
V.5	Comparaison entre les lois de transfert thermique et de matière.....	89
	V.5.1 Electrodes horizontales en solution de Ferri-ferrocyanure.....	89
	a). Canal ouvert avec $h=1mm$ électrode de travail supérieure.....	90
	b). Canal ouvert et cavité fermée avec l'électrode de travail supérieure, $h=10mm$	90
	c). Canal ouvert avec électrodes horizontales, $h=25mm$	92
	V.5.2 Electrodes horizontales en solution de Sulfate de Cuivre.....	93
V.6	Conclusion sur les travaux expérimentaux.....	94
 <i>Troisième partie</i> 		
	<i>Chapitre VI. Résolution numérique : hydrodynamique et transfert de matières contrôlées par les forces magnétiques.</i>	99
VI.1	Introduction.....	99
VI.2	Équation générales	100
	VI.2.1 Mise en équation du problème.....	100
	a). Cas étudiés expérimentalement.....	100
	b). Choix des échelles et nombres adimensionnels.....	102
VI.3	Résolution numérique.....	103
	VI.3.1 Etape de la résolution.....	103
	VI.3.2 Conditions Initiales.....	104
	VI.3.3 Conditions aux limites.....	104
	a). Transfert de matière.....	104
	b). Conditions hydrodynamiques.....	105
	c). Conditions sur le potentiel électriques.....	105
	VI.3.4 Conception du maillage.....	105
VI.4	Résultats numériques.....	106
	VI.4.1 Cavité fermée avec électrodes horizontales $h=10mm$	106
	VI.4.2 Canal ouvert avec électrode horizontale $h=10mm$	114
VI.5	Comparaisons entre les résultats numériques et expérimentaux.....	119
	VI.5.1 Cavité fermée.....	119
	VI.5.2 Canal ouvert.....	120
VI.6	Conclusion.....	121
	Conclusion générale.....	123
	Références bibliographiques.....	127

Introduction générale

La plupart des réalisations industrielles en génie de procédés, qui sont constamment croissantes, ont évidemment pour objectif d'avoir une grande productivité associée à une qualité des dépôts. Le grand problème de cette activité est donc de contrôler ces processus de transfert (les mécanismes électrochimiques) fortement liés à l'hydrodynamique. Ainsi le champ de vitesse influe sur le champ de concentration de manière généralement importante.

Une des voies de recherche se fonde sur l'action de champ magnétique. Le potentiel d'application des champs magnétiques dans le domaine électrochimique est considérable. Bien sûr, pour appréhender proprement et objectivement les effets du champ magnétique il convient d'en analyser tous les phénomènes séparément et notamment de comparer dans les mêmes conditions les transferts de matière en l'absence et en présence du champ magnétique.

Deux cas sont envisagés selon qu'il y a déposition de matière et sans déposition. D'où la présence de deux aspects: l'électro-cristallisation-transfert et l'hydrodynamique-transfert. En effet, les expériences montrent que les champs magnétiques peuvent agir sur ces aspects dans deux directions : (i). Ils permettent d'accroître le taux de transfert, (ii). Ils peuvent agir sur l'homogénéité du dépôt ce qui est un facteur très important, également une action bénéfique sur la qualité des dépôts.

Tous les travaux relatifs à l'action des champs magnétiques sur les processus de transfert de matière (magnéto-électrochimie) qu'ils soient d'aspect expérimental, théorique ou numérique, affirment l'existence de l'effet du champ magnétique. Depuis, la recherche a considérablement avancé dans la compréhension des phénomènes. Néanmoins, des questions restent en suspens.

Sous champ, la solution ionique peut être le siège de plusieurs forces. Ces forces peuvent être d'origine électromagnétique (Force de Laplace-Lorenz) ; elles sont alors contrôlées notamment par la conductivité électrique de la solution. Elles peuvent être d'origine purement magnétique et font alors intervenir la nature physique des espèces électro-actives. L'action des forces magnétiques est importante pour les particules paramagnétiques.

Ce travail est relatif à l'aspect hydrodynamique-transfert (*i.e.* hydrodynamique et transfert de matière). Il s'inscrit dans cette thématique qui est aussi intégrée au programme européen *COSTP17*. Il se décompose en trois parties principales. La première concerne la réalisation de la cellule expérimentale et son exploitation. Deux méthodes ont été utilisées : l'une est basée sur l'utilisation de sondes électrochimiques (micro-électrodes) qui peuvent donner les valeurs de courant limite local en différents points de la cellule; l'autre sur les avantages offerts par des sondes ultrason à effet Doppler, donnant accès au profil de vitesse dans l'axe du faisceau. L'étape suivante est dédiée à l'interprétation des phénomènes. La dernière consiste à proposer une modélisation numérique des processus couplés.

Les premières tentatives centrées sur l'influence du champ magnétique sur les processus électrochimiques peuvent être attribuées à R. Aogaki *et al.* [25-26], T.Z. Fahidy [22] et R. N. O'Brien *et al.* [42]. Puis viennent les travaux de S. R. Ragsdale, et H.S. White, J.P. Chopart *et*

al., M. Uhlemann *et al.*, J.M. Coey *et al.* et N. Leventis *et al.* Du fait du couplage une grande partie des observations qui permettent d'expliquer les phénomènes sont d'origine hydrodynamique. Des approches hydrodynamiques sur le transfert de matière concluantes ont été proposées dans un passé récent par J. Josserand *et al.* [8], G.B. Ngo Boum *et al.* [27-28] et P. Olivas *et al.* [29-30].

Bien qu'aboutissant quasiment à des résultats semblables, les interprétations et les justifications données sont souvent différentes. Cette divergence des avis est due d'abord aux hypothèses de travail (*i.e.* des hypothèses d'origine physique, électrochimique ou hydrodynamique), et ensuite aux conditions et paramètres spécifiques qui rentrent en jeu dans les travaux de chacun, parmi lesquels on peut citer :

- La configuration géométrique de la cellule électrochimique, la géométrie des électrodes, l'effet de la contre électrode, le positionnement du champ magnétique par rapport aux électrodes, etc.,
- La nature hydrodynamique de l'écoulement,
- La composition et les concentrations des solutions en espèces électro-actives, l'électrolyte support et la nature du processus réactif,
- Les propriétés physiques des solutions utilisées comme la conductivité électrique, la viscosité, etc.,
- La nature physique des électrodes et les ions électro-actifs, qui peuvent être paramagnétiques, diamagnétiques ou ferromagnétiques.

Même si tous ces paramètres sont réunis et pris en considération, la problématique demeure du fait du manque de compréhension des phénomènes de magnéto-électrochimie.

Evidemment, les phénomènes sont grandement influencés par la géométrie de la cellule électrochimique, beaucoup de travaux ont été réalisés avec des électrodes circulaires ce qui ne facilite pas l'analyse. Le présent travail propose une analyse des phénomènes dans une cellule électrochimique constituée d'un canal de section droite rectangulaire dont les deux parois supérieure et inférieure contiennent les électrodes elles mêmes, le champ magnétique appliqué étant généralement vertical. Dans ces conditions, si le vecteur densité de courant limite et le vecteur champ magnétique sont parallèles, l'influence des forces de Lorentz est limité aux effets de bouts prêt, pour privilégier les forces d'origines magnétiques qui s'exercent sur les espèces électro-actives lorsque celles-ci sont paramagnétiques.

Le but des travaux présentés dans ce mémoire est de clarifier le mieux possible l'action du champ magnétique et d'approfondir l'accord entre l'approche théorique et numérique avec les valeurs expérimentales. La méthodologie entreprise consiste à reprendre les principaux résultats expérimentaux, et modèles théoriques, puis à analyser les effets selon chaque cas (*i.e.* solution électrolytique, mode hydrodynamique, etc.), en procédant sans champ magnétique, puis avec champ, analyser les interactions pour l'ensemble des phénomènes envisageables, convection naturelle et magnétique à la fois sur le plan expérimental et numérique.

Le manuscrit est composé dans une première partie par une brève introduction proposée dans les chapitres I : *Position du problème théorique du transfert de matière en hydrodynamique*, et II : *Hydrodynamique et transfert de matière contrôlés par champ magnétique. Magnéto-électrochimie*. L'analyse consiste à prendre en considération les effets de l'ensemble des forces générées (*i.e.* forces de Lorentz et paramagnétique), et de la force de gravité. Ces forces sont intégrées au système d'équations qui gère le processus.

Puis, la partie des travaux expérimentaux présentées aux chapitres III, IV et V, *dénommée Montage expérimental et méthodologie des mesures. Résultats et interprétations*, définit la conception et l'exploitation du montage expérimental, les méthodes et les outils utilisés pour l'acquisition des données, puis la présentation et l'interprétation des résultats obtenus.

Un modèle physique est proposé (troisième partie) pour entreprendre par la suite une modélisation numérique au chapitre VI : *Résolution numérique : hydrodynamique et transfert de matière contrôlés par les forces magnétiques*. Dans ce chapitre, le modèle proposé est détaillé selon les paramètres de travail, puis résolu avec le code *FLUENT*. L'adaptation de ce code a nécessité notamment de créer des modules en *langage C*, i.e. *UDF*, pour permettre d'intégrer les effets convectifs dus à la convection naturelle et magnétique ainsi que les conditions de conservation du bilan de charges dans la cellule électrochimique. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale sur les effets observés à la fois par l'expérience et la modélisation numérique.

Nomenclature

Caractères usuels

A	Surface de l'électrode	m^2
B	Champ magnétique	T
C^*	Concentration en espèce active	$mol.L^{-1}$
$C_{A,\infty}, C_{B,\infty}$	Concentrations des espèces actives A et B dans le bain électrolytique	$mol.L^{-1}$
C_i, C_{i0}	Concentration en espèce électro-actives i , initiale	$mol.L^{-1}$
$C_{ox,0}, C_{ox,\infty}$	Concentrations de l'espèce Ox à l'interface électrode/électrolyte, et au cœur du bain	$mol.L^{-1}$
$C_{red,0}, C_{red,\infty}$	Concentrations de l'espèce Red à l'interface électrode/électrolyte, et au cœur du bain	$mol.L^{-1}$
d	Distance caractéristique	m
D, D_i	Coefficient de diffusion de la solution, l'espèce i	$m^2.s^{-1}$
e	Charge d'un électron	$1,6 \cdot 10^{-19} C$
$E_{magnétique}$	Energie magnétique	
F	Constante de Faraday	$96\,485,3 C.equiv^{-1}$
F_V	Forces volumiques de convection	$N.m^{-3}$
F_L	Force de Lorentz	$N.m^{-3}$
$\vec{F}_{\nabla p}$ ou F_p	Force paramagnétique	$N.m^{-3}$
$\vec{F}_{\nabla B}$	Force du gradient de champ magnétique	$N.m^{-3}$
F_g	Force due à la variation de densité	$N.m^{-3}$
$F_{magnétique}$	Force magnétique	$N.m^{-3}$
f	Potentiel électrique équivalent	V
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
h	Dimension caractéristique	m
i_L	Courant limite d'électrolyse	A
j_i, j_0	Densité de courant électrique totale pour l'espèce i , à l'équilibre	$A.m^{-2}$
k_{ox}, k_{red}	Constante de vitesse partielle d'oxydation, réduction	-
L	Distance caractéristique	m
n	Nombres d'électrons échangés dans la réaction	-
N_i	Flux molaire de matière	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
P	Pression	Pa
$P^*=P+\rho gy$	Pression motrice	Pa
t	Temps	s
T, T_0	Température, initiale	K
u, v, w	Composantes du vecteur vitesse	$m.s^{-1}$
u_i	Mobilité ionique absolue de l'espèce i	$m^2.V^{-1}.s^{-1}$
\tilde{u}_i	Mobilité thermodynamique de l'espèce i	$m^2.J^{-1}.s^{-1}$
V	Vitesse du fluide	$m.s^{-1}$
x, y, z	Coordonnées spatiales	m

z_i	Charge de l'espèce i	-
-------	------------------------	---

Caractères grecs

α_i	Coefficient de dilatation thermique	K^{-1}
$\alpha_{ox}, \alpha_{red}$	Coefficients de transfert d'oxydation et de réduction	
β_i	Coefficient de densification de matière	m^3/mol
δ_h, δ_d	Epaisseur de couche limite hydrodynamique, de diffusion	m
μ	Viscosité dynamique	$kg.m^{-1}.s^{-1}$
μ_0	Perméabilité magnétique du vide	$4\pi.10^{-7} H.m^{-1}$
ν	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
η	surtension de la réaction par rapport à l'équilibre	V
ρ, ρ_0	Masse volumique de la solution, initiale	$kg.m^{-3}$
σ	Conductivité électrique de la solution	$\Omega^{-1}.s^{-1}$
ω	Vitesse de rotation	$rad.s^{-1}$
Φ	Potentiel électrique	V
χ	Susceptibilité magnétique	-
χ_m	Susceptibilité magnétique molaire	m^3/mol

Indices

$0, *$	Condition initiale
c	Condition critique
d	Condition de diffusion
$i, 1 \text{ ou } 2$	Espèces $i, 1$ ou 2
m	Condition molaire
L	Condition limite diffusionnelle
$p, \nabla P$	Condition espèce paramagnétique
B, mag	Condition champ magnétique

Opérateurs

∇	Opérateur différentiel
$\nabla\Phi$	Gradient de Φ
Δ	Laplacien
$\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$	Dérivées spatiale

Nombres sans dimensions

Gr	Nombre de Grashof	$Gr = g \Delta\rho h^3 / \nu^2$
Pe	Nombre de Peclet	$Pe = V_0 L / D = Re.Sc$
Ra	Nombre de Rayleigh	$Ra = Gr.Sc = g \Delta\rho h^3 / D\nu$
Re	Nombre de Reynolds	$Re = \rho V_0 L / \mu$
Sc	Nombre de Schmidt	$Sc = \nu / D$
Sh	Nombre de Sherwood	$Sh = kh / D$
Nc	Nombre de champ	$Nc = \chi_m C_0 B^2 h^2 / 2\mu_0 \rho_0 \nu^2$

Abréviations

<i>Ag/AgCl, Ref</i>	Electrode de référence
<i>CE</i>	Contre électrode
<i>ddp</i>	Différence de potentiel
<i>ET</i>	Electrode de travail
<i>ME</i>	Microélectrodes (sonde électrochimique)
<i>MHD</i>	Magnétohydrodynamique
<i>PMHD</i>	Paramagnétohydrodynamique

Première partie :

- **Chapitre I.** *Position du problème théorique du transfert de matière en hydrodynamique.*
- **Chapitre II.** *Hydrodynamique et transfert de matière contrôlés par champ magnétique. Magnéto-électrochimie.*

Chapitre I

POSITION DU PROBLEME THEORIQUE DU TRANSFERT DE MATIERE EN HYDRODYNAMIQUE.

I.1 Introduction

Le contrôle des transferts de matière dans les procédés électrochimiques est un problème très ancien [1-8]. L'électrodéposition est en effet une activité industrielle très importante et maintenant très concurrentielle, ce qui induit des recherches pour améliorer les techniques classiquement utilisées. Les tentatives effectuées sont très variées parmi celles-ci, l'utilisation d'un champ magnétique représente une des voies d'approche [22-36].

Les possibilités d'amélioration des processus de transfert de matière en électrochimie se fondent sur le contrôle de l'hydrodynamique des écoulements par les forces d'origine magnétique ou électromagnétique. L'objectif de ce travail est donc centré sur ce thème. L'étude commence par une brève introduction qui traite des phénomènes présents dans les procédés électrochimiques.

Dans les modèles classiques, trois groupes d'équations couplées expriment les mécanismes qui se manifestent dans les phénomènes physico-électrochimiques : l'hydrodynamique de la solution électrolytique, le transfert de matière généré, et les processus de dépôt métallique, l'électrocristallisation.

Le présent chapitre expose ces modèles classiques pour analyser l'hydrodynamique et le transfert de matière (cas général) qui caractérisent les procédés électrochimiques sans champ magnétique, ainsi que les paramètres qui rentrent en jeu [1-20].

I.2 Bilans de conservation de masse et de quantité de mouvement

Il est important dans de tels procédés de bien appréhender la relation entre la densité de courant électrique (*i.e.*, taux de transfert) et les différents modes convectifs présents dans la solution (l'électrolyte). Connaître le régime hydrodynamique qui gouverne le processus permet d'interpréter son effet sur la variation du transfert de matière. Cela nécessite l'utilisation des équations de bilan de conservation de masse et de quantité de mouvement.

a). Bilan de conservation de la masse

La conservation de la masse est exprimée localement par l'équation classique de continuité suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = 0. \quad (1.1)$$

b). Bilan de conservation de quantité de mouvement : convection forcée

La conservation de la quantité de mouvement est donnée par l'équation de Navier-Stokes. En l'absence de champ de forces volumique autre que la gravité cette équation est découplée de l'équation de transfert. L'hydrodynamique n'est donc pas influencée par la variation de la masse volumique dont les effets sont considérés négligeables, l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{V} + \vec{F}_V. \quad (1.2)$$

Les différentes notations sont les suivantes :

- ρ : masse volumique de la solution
- V : vitesse d'écoulement du fluide,
- P : pression,
- g : accélération de la pesanteur,
- μ : viscosité dynamique.

F_V représente les forces volumiques de convection en ($N.m^{-3}$) qui pourraient être, par exemple, d'origine magnétohydrodynamique (MHD) ou para-magnétohydrodynamique (PMHD).

c). Bilan de conservation de quantité de mouvement : convection naturelle

La convection naturelle est toujours présente dans la solution [10-21]. Souvent faible devant la convection forcée, elle devient prédominante à faible vitesse imposée. Elle est générée par le champ de force volumique dû à des variations de la concentration C ou de la température T . Ces variations de masse volumique sont prises en compte par une approximation de type Boussinesq :

$$\rho(C, T) = \rho(C_0, T_0) \{ 1 + \beta(C - C_0) - \alpha(T - T_0) \}, \quad (1.3)$$

β étant le coefficient de densification de matière, et α le coefficient de dilatation thermique.

$$\beta = \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial C} \right|_{P,T} ; \quad \alpha = - \frac{1}{\rho} \left. \frac{\partial \rho}{\partial T} \right|_{P,C} . \quad (1.4)$$

Ce qui conduit à l'expression suivante de l'équation (1.3) de Navier Stokes :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} \right) = -\nabla P + \rho (1 + \beta(C_i - C_{i,0}) - \alpha(T - T_0)) \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{V} + \vec{F}_V . \quad (1.5)$$

Deux cas typiques peuvent être envisagés selon le positionnement vertical ou horizontal des électrodes.

I.3 Les mécanismes du transfert ionique dans les électrolytes

a). Systèmes électrochimiques

Les systèmes électrochimiques se composent généralement de trois parties principales. La première concerne les instruments électriques dont la composante principale est le générateur (Potentiostat). La deuxième représente la solution ionique ou l'électrolyte, elle constitue le milieu conducteur. La dernière (conducteur électronique), est constituée des électrodes métalliques. Aux interfaces électrode/électrolyte les réactions électrochimiques sont générées. Selon la solution utilisée, il peut y avoir ou non dépôt de matière.

Le présent travail est relatif essentiellement aux solutions aqueuses. La *figure 1.1* illustre ces trois composantes.

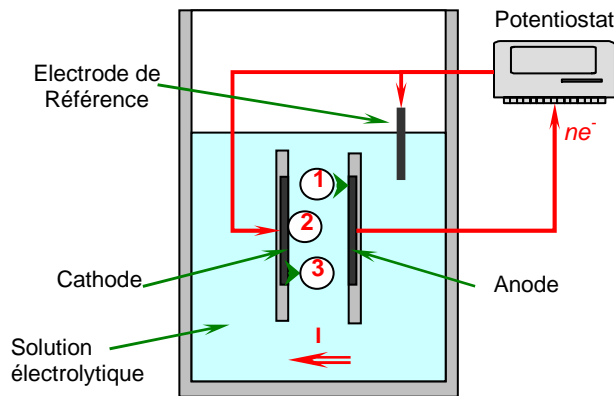


Figure 1.1. Illustration du fonctionnement d'une cellule électrochimique : principe de l'électrolyse.

Dans le cas le plus simple, trois étapes complémentaires coexistent et caractérisent la réaction électrochimique :

1. Transfert des espèces réactives de l'électrolyte vers la surface d'électrodes ;
2. Réactions électrochimiques aux interfaces électrodes / électrolyte ;
3. Transfert des produits formés de la surface d'électrodes vers l'électrolyte (absents dans le cas de dépôt de matière).

Du fait de ces trois étapes, tout procédé électrochimique est influencé par plusieurs groupes de paramètres variables, à savoir :

- *Variables extérieures* : la pression, la température et la vitesse de l'écoulement ;
- *Variables électriques* : le potentiel électrique et la charge appliquée ;
- *Variables d'électrode* : la surface de l'électrode, sa nature, sa géométrie, son état, ainsi que son mouvement éventuel ;
- *Variables de la solution électrolytique* : la composition de la solution (i.e., espèces électro-actives, la présence ou non d'un électrolyte support), les additifs et le pH, la conductivité électrique et la viscosité cinématique etc...

Il est donc nécessaire de réunir des informations précises sur ces paramètres pour analyser correctement le déroulement du procédé électrochimique.

b). Solutions électrolytiques

Deux groupes d'espèces ioniques sont présents dans les bains électrolytiques. *Les espèces électro-actives* qui participent réellement à l'électrolyse, et qui réagissent aux interfaces électrodes/électrolyte. Et d'autre part *les espèces non électro-actives* qui ne participent pas aux réactions d'interfaces, mais jouent toutefois un rôle dominant dans le transfert du courant au cœur du bain de la solution.

Dans un tel système, en régime permanent sous l'effet d'une différence de potentiel (ddp), la réaction redox des espèces électro-actives aux interfaces se produit dans les deux sens suivants :



Dans cette expression Ox_A et Red_B désignent les espèces oxydées (A) et réduites (B) aux interfaces du couple redox existant dans la solution, k_{ox} et k_{red} sont les constantes de vitesse partielles des réactions respectives d'oxydation et de réduction et n le nombre d'électrons qui sont mis en jeu au cours de la réaction.

A l'équilibre, chaque réaction électrochimique (de réduction ou d'oxydation) donne une densité de courant partiel j_{red} et j_{ox} opposée et équivalente, en valeur absolue. Cette valeur appelée densité de courant d'échange de la réaction :

$$j_0 = n F k_{ox,0} C_{B,0} = n F k_{red,0} C_{A,0}, \quad (1.7)$$

Fait intervenir les constantes $C_{A,0}$ et $C_{B,0}$ qui représentent les concentrations des espèces actives A et B aux voisinages des électrodes et F la constante de Faraday.

I.4 Densité de flux de matière. Cas général

Le flux de déplacement des ions, dû aux réactions électrochimiques d'une solution au repos ou agitée, est contrôlé par les mécanismes de transferts classiques suivants :

1. La migration (conduction), due au gradient du potentiel électrique ;
2. La diffusion, sous l'effet des gradients de concentration essentiellement localisés au voisinage des électrodes dans les couches de diffusion ;

3. La convection forcée et/ou naturelle de la solution.

Pour une espèce i , le flux N_i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est la somme des trois contributions :

$$\vec{N}_i = \vec{N}_i^{\text{diffusion}} + \vec{N}_i^{\text{migration}} + \vec{N}_i^{\text{convection}} . \quad (1.8)$$

Pour toute solution aqueuse soumise à un champ électrique, le flux par migration s'écrit :

$$\vec{N}_i^{\text{migration}} = -u_i C_i \vec{\nabla} \phi . \quad (1.9)$$

En écoulement laminaire, le transfert de matière par diffusion est caractérisé par la diffusivité ionique D_i . Il est donné par :

$$\vec{N}_i^{\text{diffusion}} = -D_i \vec{\nabla} C_i . \quad (1.10)$$

Le mouvement de la solution s'accompagne d'un phénomène de transfert convectif pour chacune des espèces. La densité du flux généré par cette convection s'écrit:

$$\vec{N}_i^{\text{convection}} = C_i \vec{V} . \quad (1.11)$$

Finalement, la densité totale de flux de matière pour l'espèce i est égale à la somme de toutes les contributions des flux déjà citées :

$$\vec{N}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i - u_i C_i \vec{\nabla} \phi + C_i \vec{V} , \quad (1.12a)$$

$$\vec{N}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i - z_i F \tilde{u}_i C_i \vec{\nabla} \phi + C_i \vec{V} . \quad (1.12b)$$

Dans cette expression, les différentes notations désignent respectivement :

- N_i : flux molaire de matière ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$),
- D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$),
- C_i : concentration en espèce i (mol.L^{-1})
- z_i : charge de l'espèce i ,
- V : vitesse du fluide (m.s^{-1}),
- u_i : mobilité ionique absolue de l'espèce i ($\text{m}^2.V^{-1}.\text{s}^{-1}$),
- \tilde{u}_i : mobilité thermodynamique de l'espèce i ($\text{m}^2.J^{-1}.\text{s}^{-1}$),
- ϕ : potentiel électrique (V).

Généralement, selon chaque procédé électrochimique et les conditions hydrodynamiques au cœur de la solution comme aux interfaces, l'un de ces mécanismes domine le transfert.

I.5 Densité de courant électrique en solution électrolytique

La densité de courant électrique total j_i (A.m^{-2}) pour l'espèce i résulte de la contribution des trois flux (équation 1.14). Elle s'écrit :

$$\vec{j}_i = F z_i \vec{N}_i , \quad (1.13)$$

Ce qui conduit à l'expression de la densité de courant électrique total j :

$$\vec{j} = -F \sum_i z_i D_i \vec{\nabla} C_i - F \vec{\nabla} \phi \sum_i u_i z_i C_i + F \vec{V} \sum_i z_i C_i. \quad (1.14)$$

D'autre part, dans le bain électrolytique les différentes charges des espèces se compensent entraînant l'électroneutralité en chaque volume élémentaire, sauf dans la double couche électrochimique où cette condition n'est pas vérifiée. L'électroneutralité de la solution s'exprime par la condition suivante :

$$\sum_i z_i C_i = 0. \quad (1.15)$$

Du fait de l'électroneutralité, l'équation (1.17), la contribution de la convection à la densité de courant totale est nulle :

$$\vec{j}^{convection} = F \vec{V} \sum_i z_i C_i = 0. \quad (1.16)$$

Pour les solutions électrolytiques, l'apport convectif ne crée aucun courant électrique direct, l'écoulement dans son ensemble transportant une solution électriquement neutre. Il vient donc :

$$\vec{j} = -F \sum_i z_i D_i \vec{\nabla} C_i - F \vec{\nabla} \phi \sum_i u_i z_i C_i. \quad (1.17)$$

Par le deuxième terme à droite, le gradient de potentiel est relié à la densité du courant résultant du phénomène de migration par la conductivité électrique de la solution. Elle s'écrit :

$$\sigma = \sum_i z_i F u_i C_i. \quad (1.18)$$

D'où,

$$\vec{j}^{migration} = -\sigma \vec{\nabla} \phi. \quad (1.19)$$

Dans le cas où les espèces électro-actives sont en faibles concentrations par rapport à un électrolyte support qui est en excès, on peut considérer que la conductivité électrique est constante dans le bain. C'est le cas adopté dans la plupart des procédés industriels.

I.6 Bilan de conservation des espèces

Si le procédé d'électrolyse n'est pas siège de réactions chimiques, et si N_i est le flux total de l'espèce i en chaque point, le bilan de conservation de cette espèce i est donné par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_i. \quad (1.20a)$$

Plus explicitement (équation 1.14), il en sort :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{V} \cdot \nabla C_i + D_i \nabla^2 C_i + u_i C_i \nabla^2 \phi. \quad (1.20b)$$

Dans plusieurs cas, il est possible d'avoir tous les phénomènes de transfert réunis. Avec une géométrie identique à celle utilisée dans ces travaux (*i.e.*, électrode horizontale), et en

utilisant une solution de sulfate de cuivre Deconinck *et al.* [9] résolvent l'équation de transfert de matière (1.22b) en introduisant tous les termes de transfert (diffusion, convection et migration).

Par contre il est possible en présence d'un électrolyte support en excès, de prendre le bilan de conservation pour l'espèce électro-active proche de l'interface :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{V} \cdot \nabla C_i + D_i \nabla^2 C_i. \quad (1.20c)$$

Du fait que la solution est aqueuse le terme de migration est généralement négligeable pour les espèces électro-actives.

I.7 Limitations et régimes de contrôle en électrochimie

Dans le cas général le flux de matière d'une réaction électrochimique est défini par les équations (1.14). Sa vitesse globale correspond à l'étape limitante du processus de réaction, qui peut être :

- Le transfert de matière au sein de la solution, la migration ;
- Les phénomènes de diffusion localisés dans la couche limite de diffusion ;
- Le transfert électronique à l'interface électrode/électrolyte lié à la cinétique électrochimique.

Dans la quasi-totalité des réactions électrochimiques, en solution aqueuse, ces trois phénomènes coexistent.

Avec la prise en considération de la vitesse de la réaction électrochimique deux cas sont envisageables *figure. 1.2*.

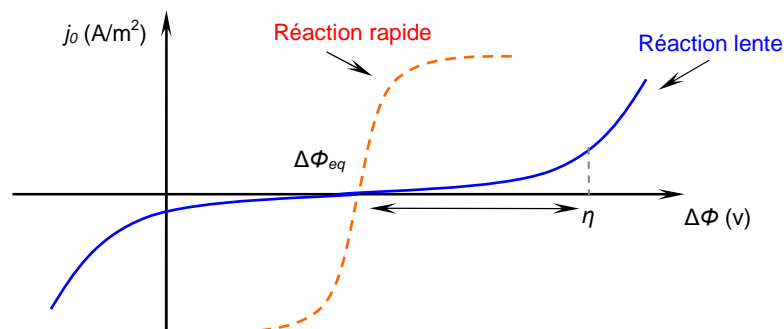


Figure 1.2. Allure générale d'une courbe de polarisation (intensité-potentiel).

a). Réaction lente, limitation cinétique

La relation de Butler Volmer est généralement utilisée pour décrire l'intensité de la densité de courant aux électrodes. Si la réaction est lente, la densité de courant d'échange j est très faible par rapport au courant caractéristique de diffusion. Il faut appliquer une surtension importante pour observer un courant notable (cas d'un processus contrôlé par la cinétique de transfert électronique *figure 1.2*).

La densité de courant établie dans le cadre du modèle de Butler Volmer est donnée par l'équation générale suivante :

$$j = j_0 \left[\frac{C_{ox,0}}{C_{ox,\infty}} \exp\left(\alpha_{ox} \frac{nF}{RT} \eta\right) - \frac{C_{red,0}}{C_{red,\infty}} \exp\left(-\alpha_{red} \frac{nF}{RT} \eta\right) \right], \quad (1.21)$$

Dans l'expression ci-dessus, les différentes variables représentent respectivement :

- j_0 : la valeur des densités partielles à l'équilibre (équation (1.2)),
- η : la surtension de la réaction par rapport à l'équilibre (V),
- $\alpha_{ox}, \alpha_{red}$: les coefficients de transfert d'oxydation et de réduction,
- $C_{ox,0}, C_{ox,\infty}$: les concentrations de l'espèce *Ox* à l'interface électrode/électrolyte, et dans le bain,
- $C_{red,0}, C_{red,\infty}$: les concentrations de l'espèce *Red* à l'interface électrode/électrolyte, et dans le bain.

b). Réaction rapide, limitation diffusionnelle

Lorsque la réaction est très rapide, une faible surtension suffit pour obtenir des densités de courant significatives (*figure. 1.2*). Le mode de transfert est alors contrôlé par le régime diffusionnel. Les ordres de grandeur respectifs de chaque terme permettent alors de simplifier l'équation de Butler-Volmer. La densité de courant s'écrit dans ce cas :

$$j = j_0 \left[\frac{C_{red,0}}{C_{red,\infty}} \exp\left(\alpha_{red} \frac{nF}{RT} \eta\right) \right]. \quad (1.22)$$

Elle fait apparaître le coefficient de transfert de matière (k) qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$j_l^{diffusion} = k C, \quad (1.23)$$

$$k = j_0 \left[\frac{1}{C_\infty} \exp\left(\alpha_{red} \frac{nF}{RT} \eta\right) \right]. \quad (1.24)$$

Dans cette situation, limite diffusionnelle, la concentration de l'espèce active à l'interface tend vers zéro.

c). Conséquences

Il est clair que le mode de transfert et la vitesse du processus étudié sont fortement liés au couple redox. Dans la plus part des couples utilisés en recherche les deux modes coexistent, cependant le mode diffusionnel est souvent dominant et régit la réaction électrochimique, comme exemple le Cuivre et le Ferri ferrocyanure. D'autre part, la limitation peut être causée par d'autres phénomènes qui n'ont pas été cités dans ce paragraphe.

- **Exemple de convection forcée en mode diffusionnel**

Pour le cas d'une électrode tournante, l'évolution du courant limite de diffusion est calculée en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante ω . A partir d'une

résolution analytique des équations des bilans, le courant limite est donné par l'expression suivante [2] :

$$i_L = 0,620 n F A D^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{-1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} C^* . \quad (1.25)$$

Pour un écoulement plan animé par une vitesse u [2], l'expression correspondante :

$$i_L = k n F D^{\frac{2}{3}} \nu^{\frac{-1}{6}} d (u/d)^{\frac{1}{2}} C^* . \quad (1.26)$$

Les différentes notations représentent :

- n : nombre des électrons qui rentrent en jeu dans la réaction,
- F : constante de Faraday (96 485,3415 $s.A / mol$),
- A : surface de l'électrode de travail,
- D : coefficient de diffusion de l'espèce électro-active,
- C^* : concentration en espèce électro-active dans le bain,
- ν : viscosité cinématique,
- ω : vitesse de rotation,
- d : distance caractéristique,
- u : vitesse d'écoulement.

Il apparaît que la densité du courant limite de diffusion (taux de transfert de matière) est proportionnelle à la vitesse angulaire et/ou la vitesse d'écoulement à la puissance $\frac{1}{2}$.

I.8 Orientations des électrodes et convection naturelle

a). Cas des électrodes verticales

Sous l'effet de la variation de la densité volumique la solution est mise en mouvement. La variation volumique est déterminée par l'équation suivante [4] :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \sum_i \beta_i \Delta C_i , \quad (1.27a)$$

D'où, la densité obtenu :

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \sum_i \beta_i (C_i - C_{i,\infty}) \right) , \quad (1.27b)$$

Dans laquelle les notations adoptées sont les suivantes :

- β_i : coefficient de densification de matière,
- $C_{i,\infty}$: concentration initiale des espèces électro-actives,
- C_i : concentration des espèces électro-actives,
- ρ_0 : densité volumique initiale.
- ρ : densité volumique de la solution à concentration différente après réaction électrochimique,

Sous l'effet de cette variation volumique et des convections forcées, les mouvements possibles sont schématisés sur la *figure 1.3*.

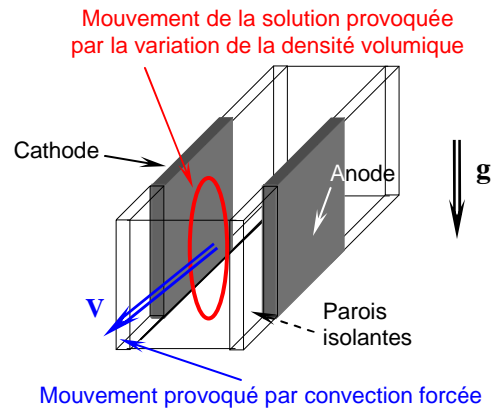


Figure 1.3. Mouvements possibles sous l'effet des convections naturelle et forcée.

Sous l'effet des réactions électrochimiques, sur une des électrodes (la Cathode cas d'électrodéposition de Cuivre) la densité volumique est plus grande que celle du bain, tandis que dans l'autre (l'Anode cas d'électrodéposition de Cuivre) la densité est plus faible. Quels que soient le couple étudié et le fonctionnement des électrodes, le fluide le plus lourd a tendance à descendre, et le plus léger à monter. Cette différence de densité entraîne la solution dans un mouvement de recirculation [10-20].

Dans le cas d'un procédé similaire de diffusion convection, C.W. Tobias *et al.* [4] proposent une loi exprimant la proportionnalité du courant limite avec la vitesse dans la solution. A. B. Babajide et T. Z. Fahidy *et al.* [10] ont envisagé la modélisation numérique de ce cas de figure où la convection naturelle est responsable de l'écoulement de recirculation. F. Alavyoon *et al.* [13-14] ont réalisé des études numériques et expérimentales de ce même cas avec une visualisation des profils de concentration durant le processus électrochimique.

En convections mixtes, C.F. Oduoza *et al.* [15] proposent une analyse du taux de transfert en fonction des nombres adimensionnels. Récemment, dans la même ligne, S. Kawai *et al.* [16] ont publié une étude expérimentale de visualisation des profils de concentrations dans une cavité rectangulaire (même configuration : électrodes verticales), ils ont validé ces constatations par une analyse numérique détaillée sur les écoulements possibles dans ce cas avec l'aspect instationnaire de la convection naturelle.

b). Cas des électrodes horizontales

Il est possible de quantifier les variations de la densité volumique pour des électrodes horizontales, mais on ne peut généraliser les possibilités de mouvement de la solution, car ces variations sont largement liées au : (i) mode de fonctionnement et position de l'électrode de travail (*i.e.*, cathodique ou anodique, électrode face vers le haut ou vers le bas). (ii) au couple électrochimique (*i.e.*, coefficient de densification de matière de chaque élément). Il paraît donc nécessaire pour faire cette quantification d'utiliser les variables adimensionnelles.

Si l'électrode de travail est dans les conditions correspondant à la limite diffusionnelle, les variations de concentration en espèces actives entre l'anode et la cathode peuvent générer un

mouvement de recirculation dans la solution, comme elles peuvent générer simplement de la stratification. Dans cette situation, la concentration des espèces actives est plus élevée en bas de la cellule au voisinage de l'électrode inférieure.

F. R. McLarnon *et al.* [17] présentent une étude de visualisation des profils de concentration correspondant à ces cas de figure pour les deux positionnements de l'électrode de travail (*i.e.*, face vers le haut ou face vers le bas). Récemment, avec les mêmes configurations A. D. Davydov *et al.* [18-20] donnent une étude détaillée dans laquelle ils analysent tous les cas possibles. Une présentation du développement de l'écoulement entre les électrodes en fonction de temps est également proposée.

I.9 Système d'équations

D'après cette analyse, dans tous les milieux incompressibles (solution plus solvant) le transfert de matière en l'absence de réaction chimique est régi par un système général qui se compose de l'équation de conservation de matière, de quantité de mouvement et d'une équation de transfert de matière. Le système global s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = 0, \\ \rho \left(\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} P + \rho \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{V} + \vec{F}_V, \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{V} \cdot \vec{\nabla} C_i + D_i \nabla^2 C_i. \end{cases} \quad (1.28)$$

En écoulement permanent, cette équation se réduit à :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0, \\ \rho_0 \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} = -\vec{\nabla} P + \rho_0 \left(1 + \sum_i \beta_i (C_i - C_{i,\infty}) \right) \vec{g} + \mu \nabla^2 \vec{V} + \vec{F}_V, \\ \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C_i = D_i \nabla^2 C_i. \end{cases} \quad (1.29)$$

Si la convection naturelle est négligeable, son terme peut être annulé. Dans tous les cas la prise en compte de l'effet du champ magnétique produit un couplage fort entre les équations de Navier-Stokes et l'équation de transfert de matière. Ces deux équations doivent donc être résolues simultanément.

a). Adimensionnalisation du système d'équation

Pour cela, les échelles de références sont précisées ci-après :

- échelle de longueur L ,
- échelle de vitesse V_0 ,
- échelle de pression P_0 ,
- échelle d'une concentration, la concentration au sein de la solution $C_{i,\infty}$.

Ce qui conduit à la définition suivante des variables sans dimensions :

$$u' = \frac{u}{V_0}, \quad v' = \frac{v}{V_0}, \quad p' = \frac{P}{P_0}, \quad C' = \frac{C_i - C_{i,\infty}}{C_{i,\infty}}, \quad x' = \frac{x}{L}, \quad y = \frac{y}{L}.$$

Deux modes hydrodynamiques sont envisagés. En intégrant la pesanteur dans la pression étoilée $P^* = P + \rho gy$, les équations adimensionnelles s'écrivent en convection forcée :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \cdot \vec{V}' = 0, \\ \vec{V}' \cdot \vec{\nabla} \vec{V}' = -\vec{\nabla} P^{*'} + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 \vec{V}' + \vec{F}'_v, \\ \vec{V}' \cdot \vec{\nabla} C'_i = \frac{1}{\text{Re} \cdot \text{Sc}} \nabla^2 C'_i. \end{array} \right. \quad (1.30)$$

F'_v représente les forces volumiques adimensionnelles de convection, d'origine magnétohydrodynamique (MHD) ou para-magnétohydrodynamique (PMHD).

En convection naturelle le système d'équation précédent est modifié, le nombre de Reynolds étant remplacé par le nombre de Grasfott Gr (chapitre 4) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \cdot \vec{V}' = 0, \\ \vec{V}' \cdot \vec{\nabla} \vec{V}' = -\vec{\nabla} P^{*'} - C'_i e_y + \frac{1}{\sqrt{Gr}} \nabla^2 \vec{V}' + \vec{F}'_v, \\ \vec{V}' \cdot \vec{\nabla} C'_i = \frac{1}{\sqrt{Gr} \cdot \text{Sc}} \nabla^2 C'_i. \end{array} \right. \quad (1.31)$$

Le vecteur unitaire e_y étant dirigé selon la verticale ascendante.

b). Interprétation physique des paramètres sans dimension

Dans la littérature spécialisée on trouve des différentes corrélations entre ces nombres selon les cas étudiés pour caractériser l'écoulement de la solution. Les différents paramètres de contrôle (nombres adimensionnels) qui apparaissent dans les équations (1.30 et 1.31) désignent respectivement :

- Le Nombre de Reynolds, Re : $Re = \frac{\rho V L}{\mu} = \frac{V L}{\nu}, \quad (1.32)$

Couramment utilisé en mécanique des fluides, il définit le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses. Il permet ainsi de définir le régime hydrodynamique de l'écoulement. Lorsque le nombre de Reynolds est très grand (valeur dépend du type d'écoulement et de la géométrie), l'écoulement est turbulent et entièrement dominé par l'inertie. Sinon, dans le cas contraire le régime est laminaire et gouverné par la viscosité.

- Le Nombre de Grashof, Gr :
$$Gr = \frac{g \Delta \rho h^3}{\nu^2}, \quad (1.33)$$

Il mesure le rapport des forces de gravité aux forces de viscosité agissant dans la solution. Ce nombre caractérise les mouvements de la solution provoqués par la différence de masse volumique.

- Le Nombre de Schmidt, Sc :
$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (1.34)$$

Il définit le rapport de la vitesse de diffusion visqueuse à la vitesse de diffusion moléculaire. Pour les solutions électrolytiques, cas de cette étude, ce nombre est très grand (10^3) car la diffusion de la matière se fait à une vitesse inférieure à celle de la quantité de mouvement.

- Le Nombre de Rayleigh, Ra :
$$Ra = Gr \cdot Sc = \frac{g \Delta \rho h^3}{D \nu}, \quad (1.35)$$

Il fait intervenir le terme moteur de la convection naturelle et les deux phénomènes dissipatifs liés au terme de viscosité et la diffusion ionique.

- Le Nombre de Peclet, Pe :
$$Pe = \frac{V L}{D} = Re \cdot Sc, \quad (1.36)$$

Analogue au nombre de Reynolds pour le transfert de quantité de mouvement en convection forcée, ce nombre permet d'évaluer le rapport des flux convectif et diffusif.

- Le Nombre de Sherwood, Sh :
$$Sh = \frac{k h}{D}, \quad (1.37)$$

Caractérise le transfert de matière, il est analogue au nombre de Nusselt (Nu) en thermique. D'où il représente le flux de transfert par rapport à celui de la diffusion.

Les notations utilisées dans la définition des nombres adimensionnels sont :

- k : coefficient de transfert de matière de l'espèce électro-active,
- D : coefficient de diffusion de l'espèce électro-active,
- ν : viscosité cinématique,
- β : coefficient de densification de matière,
- g : l'accélération de gravité,
- h : dimension caractéristique (distance entre deux électrodes parallèles),
- ρ : densité volumique de la solution.

I.10 Relations entre les nombres sans dimension en thermique

Ce paragraphe a pour objectif d'introduire les lois en thermique, pour permettre par la suite d'effectuer une analogie avec le transfert de matière.

Dans les problèmes de convection naturelle ou forcée, le transfert de matière est identifié par la dépendance du nombre de Sherwood (Sh) avec le nombre de Reynolds (Re) et/ou Rayleigh (Ra), comme c'est le cas en thermique avec le nombre de Nusselt (Nu). Ces lois jouent un rôle majeur pour des raisons pratiques et des considérations plus fondamentales.

Les configurations étudiées dans cette thèse sont totalement analogues à celles classiques en thermique, il est donc possible de faire une analogie. D'après H.D. Beahr et K. Stephan [21] les lois empiriques dépendent du mode hydrodynamique. Pour les deux types de transferts, la convection naturelle a la même nature, excepté que, dans le cas du transfert de matière au lieu d'avoir un gradient de température, l'élément moteur est le gradient de concentration.

Pour une plaque plane horizontale la relation entre les nombres de Nusselt et Rayleigh dépend du mode d'écoulement *i.e.*, mode de recirculation ou stratification, et de la valeur du nombre de Rayleigh.

a). Mode de recirculation

En thermique ce mode correspond à une plaque chauffée face vers le haut, ou une plaque refroidie face vers le bas. Selon le nombre de Ra deux lois empiriques sont obtenues :

$$Nu = 0,54 Ra^{\frac{1}{4}} \text{ valable pour } 10^4 \leq Ra \leq 10^7 \quad (1.40)$$

$$Nu = 0,15 Ra^{\frac{1}{3}} \text{ valable pour } 10^7 \leq Ra \leq 10^{11} \quad (1.41)$$

b). Mode de stratification

Dans cette situation le liquide le plus lourd est sur la base inférieure de la paroi. Elle est obtenue en refroidissant une plaque face vers le haut ou en chauffant une plaque face vers le bas. Dans cette situation une seule loi est avancée par rapport à la valeur de Ra ,

$$Nu = 0,27 Ra^{\frac{1}{4}} \text{ valable pour } 10^5 \leq Ra \leq 10^{10} \quad (1.42)$$

Chapitre II

HYDRODYNAMIQUE ET TRANSFERT DE MATIERE CONTRÔLES PAR CHAMP MAGNETIQUE.

MAGNETO-ELECTROCHIMIE.

II.1 Introduction

Le champ magnétique B offre un large domaine d'application : en génie de procédés, comme en métallurgie et dans le domaine de l'électrolyse [109-113] (exemple électrodéposition de matière). Il est utilisé dans le transport des métaux liquides, il peut être mis à profit pour assurer la propulsion [114], pour confiner un plasma, etc....

L'application d'un champ B sur une cellule électrochimique permet de générer des convections sous l'effet des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (force de Lorentz) et/ou magnétique (paramagnétique) selon la nature des ions concernés. L'intensité de ces convections varie en fonction de l'orientation relative des champs électrique et magnétique imposés, et des concentrations des espèces ioniques dans la solution. Par ailleurs, des observations expérimentales ont révélé une action possible du champ magnétique sur la cinétique du transfert à l'électrode et une modification des propriétés physiques du bain, comme la viscosité, la conductivité électrique et la constante diélectrique de l'électrolyte.

Ce chapitre est dédié à une analyse bibliographique des phénomènes observés en magnéto-électrochimie. Cette analyse est faite selon deux orientations. La première est relative aux travaux expérimentaux, la deuxième concerne un modèle physique qui sera validé ensuite par une étude numérique.

Les travaux déjà publiés en relation avec ce travail prennent souvent les conditions aux limites correspondant au mode limite diffusionnel simplifiant les conditions d'interface. De même l'hypothèse d'un électrolyte support permet de supposer constante la conductivité électrique, la turbulence pariétale n'est pas prise en compte du fait des valeurs élevées du nombre de Schmidt (Sc) qui rendent caduques les lois de parois généralement utilisées.

II.2 But de la thèse

Le but recherché est d'analyser l'action du champ magnétique vis à vis des applications industrielles. Comme exemple, dans ce domaine (*i.e.*, électrochimie sous champ magnétique) les travaux de P. Olivas *et al.* [29-30] montrent comment l'utilisation d'un champ magnétique pourrait permettre d'augmenter le transfert de matière autour des contacts cylindriques (*figure 2.1*).

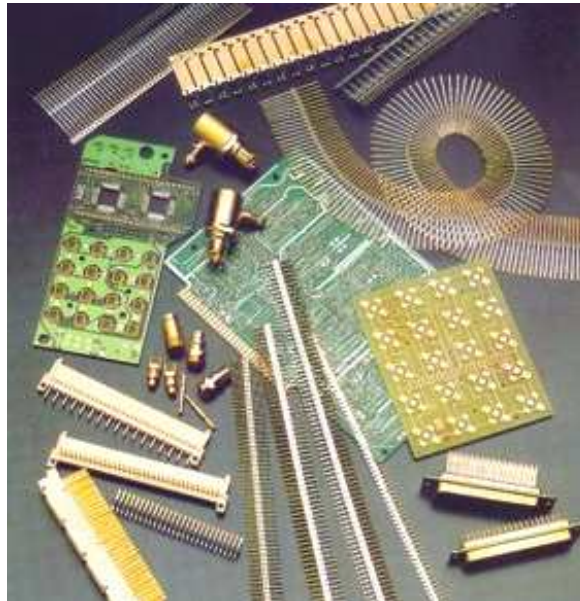


Figure 2.1. Composants électroniques réalisés par procédés d'électrodéposition de cuivre et de ses alliages, (P. Olivas [29-30]).

Ces travaux révèlent notamment des possibilités d'amélioration importante au niveau de l'homogénéité du dépôt et des quantités de matière transférées. Néanmoins des difficultés demeurent concernant notamment les systèmes de production de champ magnétique qui ne doivent pas pénaliser les procédés, et par la suite son rendement.

Les applications existantes concernent en général l'action de la force de Lorentz (c.-à-d la convection MHD) [22-46]. Un autre type de force magnétique peut éventuellement être à l'origine des actions convectives. L'origine de ces forces est liée au gradient de susceptibilité paramagnétique des espèces [48-77]. Bien que la description mathématique de ce champ de force paramagnétique fasse encore l'objet d'une controverse (J. M. Coey [71]), plusieurs études expérimentales semblent confirmer son existence. De plus, L. Rabah et J. P. Chopart [72] proposent une comparaison entre deux systèmes redox avec des espèces électro-actives paramagnétiques pour le premier et diamagnétique pour l'autre confirmant l'effet convectif des forces paramagnétiques. Récemment Aogaki *et al.* sur une cellule permettant la visualisation, ont mis en évidence l'existence d'un réel transport convectif par un champ de force paramagnétique [92].

La présente étude a comme objectif l'analyse des effets convectifs sur les phénomènes de transfert de matière en électrochimie pour des solutions contenant des espèces électro-actives paramagnétiques. Dans la plupart des cas étudiés le régime hydrodynamique résulte à la fois de convection naturelle et de convection magnétique (*i.e.*, MHD et PMHD) ce qui complique la compréhension des phénomènes.

II.3 Action de la force électromagnétique (force de Lorentz)

a). Introduction

Chaque configuration (*i.e.* électrode vis-à-vis du champ magnétique) correspond à un effet spécifique sur le transfert de matière et le dépôt électrochimique. Les travaux théoriques (revus) de T. Z. Fahidy [22] dressent un bilan général sur ces effets possibles. Ils proposent un modèle physique qui regroupe les équations fondamentales de la magnéto-électrochimie.

Du fait des non linéarités du système d'équations et du fort couplage entre les variables, il est souvent difficile d'obtenir des solutions analytiques exactes. Par conséquent la majorité des travaux proposent des expressions semi empiriques ou empiriques sous la forme d'une corrélation entre la densité de courant limite de diffusion j_L le champ magnétique B et la concentration C de l'espèce électro-active. Les expressions sont souvent proposées sous la forme suivante :

$$j_L = k B^a C^b. \quad (2.1)$$

Les valeurs des constantes a , b et k sont spécifiques à chaque configuration. Dans la même optique d'autres travaux ont été consacrés à l'effet du champ B sur la viscosité cinématique de la solution et sur la constante diélectrique [46].

b). Effet de la force de Lorentz

La force électromagnétique est responsable des phénomènes de convection MHD classique. Cette force est générée par l'interaction du champ magnétique B avec une densité de courant électrique. Par rapport à des procédés électrochimiques elle s'exprime sous la forme :

$$F_L = j \times B. \quad (2.2)$$

Dans laquelle les notations suivantes ont été utilisées :

- F_L : Force de Lorentz (N/m^3)
- j : Densité de courant électrique (A/m^2)
- B : Champ magnétique (T)

Si le système électrochimique est sous le mode diffusionnelle (limite diffusionnelle) la densité de courant (équation 2.2) est égale à j_L (densité de courant limite).

L'une des premières investigations qui mette en évidence l'effet de cette force a été présentée par R. Aogaki *et al.* dans le cas de l'électrodéposition du cuivre [25-26]. La cellule est conçue sous forme d'un canal de section rectangulaire avec des électrodes rectangulaires parallèles implantées dans deux des quatre parois, *figure. 2.2*. L'interprétation des résultats proposés par les auteurs se fonde sur une analyse globale des équations de Navier-Stokes et de transfert.

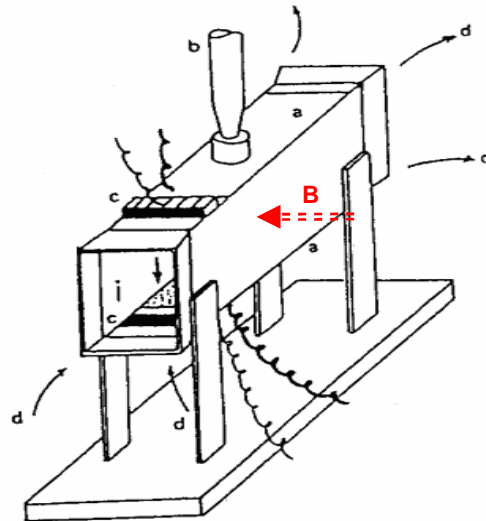


Figure 2.2. Expérience de R. Aogaki *et al.* [25-26],
vue général de la cellule.

Deux relations semi-empiriques sont obtenues : Si les deux électrodes sont suffisamment éloignées l'une de l'autre, la convection engendrée conduit à une proportionnalité du courant limite du type $B^{1/3} C^{4/3}$. En revanche, lorsque cette distance est très petite devant la longueur de la cellule, le courant est proportionnel à $B^{1/2} C^{3/2}$. T. Z. Fahidy *et al.*, dans le même concept on aboutit à la même relation [37-39].

Ces constatations ont été validées par une analyse numérique fine, dans la même configuration que celle de la cellule de R. Aogaki *et al.* par G. B. Ngo Boum *et al.* [27-28], figure 3.3.

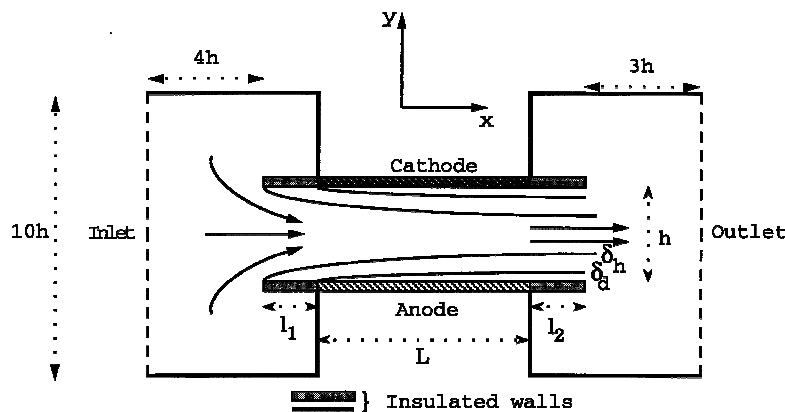


Figure 2.3. Domaine de calcul utilisé par G. B. Ngo Boum *et al.* [27-28]

La modalisation correspond à un couplage fort entre les équations de Navier-Stokes et l'équation de transfert de matière. La solution a été établie avec le code *FLUENT*.

Récemment S. Qian et H. H. Bau [95] ont publié une étude théorique suivie d'une analyse numérique du même écoulement MHD sous la même configuration. Ils trouvent des lois de même nature.

J.P. Chopart, O. Aaboubi et O. Devos *et al.* avec la méthode de l'impédance électrochimique sous champ B appliquée à des électrodes circulaires, renforcent ces constatations et trouvent les mêmes lois empiriques [31-36]. Plus tard dans la même équipe, K. Msellak [56], analyse en détail les mêmes effets sur le transfert de matière pour plusieurs

modes de fonctionnements électrochimiques des espèces électro-actives. P. Fricoteaux *et al.* [46] et N. Leventis *et al.* [59-61] font intervenir les paramètres physiques de la solution et obtiennent l'évolution de courant limite en fonction du champ B selon chaque cas d'expériences. Dernièrement M. Uhlemann *et al.* pour plusieurs solutions électrolytiques avec et sans dépôt obtient les mêmes lois empiriques [73-77].

Pour une électrode circulaire horizontale, les lois caractérisant l'effet du champ B , proposées dans les travaux de J.P. Chopart *et al.* et B. Dumague *et al.* [34] s'expriment sous la forme empirique suivante,

$$I_L = 0,678 n F D^{\frac{2}{3}} C d^{\frac{5}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}}, \quad (2.3)$$

Dans laquelle n est le nombre d'électrons qui rentrent dans la réaction électrochimique, D et C respectivement le coefficient de diffusion et la concentration des espèces électro-actives, d le diamètre de l'électrode et γ un terme fonction de B et C de la forme :

$$\gamma = k B C. \quad (2.4)$$

La constante k est liée aux conditions expérimentales.

D'autre part, dans le cas où on ne peut négliger la convection naturelle par rapport à la convection MHD, le courant limite de diffusion est obtenu en prenant en compte la composante normale de la vitesse d'écoulement à la surface de l'électrode, d'après les mêmes auteurs le courant est exprimé sous la forme suivante :

$$I_L = 0,678 n F D^{\frac{2}{3}} C d^{\frac{5}{3}} \gamma^{\frac{1}{3}} \left(1 + \frac{u}{B} \right). \quad (2.5)$$

Dans laquelle u dépend des composantes normales et tangentielles de la vitesse d'écoulement de la solution.

T.Z. Fahidy *et al.* [37-39] ont investi largement ce problème de convection mixte, pour deux configurations d'électrodes *i.e.*, verticale et horizontale. Ils aboutissent classiquement à une augmentation du courant limite en incluant dans la modélisation les effets de la convection naturelle. D'autres effets possibles du champ magnétique ont été proposés par A. Olivier, J-P. Chopart *et al.* [24, 33,44-45].

Dans de telles situations de convection les distributions de concentration influent fortement sur la nature des écoulements (*i.e.* champ des vitesses). L'interprétation proposée par C. Iwakura *et al.* [40-41], se fonde sur l'hydrodynamique résultant de cette convection mixte pour le cas d'une électrode verticale. Avec deux cas de configurations d'électrodes (horizontale et verticale) de même O'Brien *et al.* [42] présentent une étude de visualisation des profils de concentration en convection mixte naturelle et MHD, d'où ils montrent la relation interactive entre champ de concentration et champ de vitesse. Plus tard, A. Bund *et al.* [97-98] entreprennent l'étude de ce cas exprimant finalement les mêmes constatations.

II.4 Les forces magnétiques

a). Mécanisme et propriétés

Cette force récemment mise en évidence est due à des gradients de champ B et de susceptibilité paramagnétique [48-77, 82]. Lorsque le champ magnétique appliqué est constant, les forces résultantes sont dirigées dans le sens du gradient de concentration. Pour mettre en évidence les forces liées à ce phénomène il convient que le champ appliqué, ait au voisinage des électrodes, une composante parallèle au courant électrique. Lorsque le champ B agit sur la solution, l'aimantation (M) produite est donnée par la relation suivante,

$$\vec{M} = \chi \vec{H}.$$

Dans laquelle la constante χ est appelée susceptibilité magnétique et H représente l'intensité du champ magnétique imposé. Ces paramètres sont liés au vecteur induction magnétique par la relation suivante :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}),$$

μ_0 désigne la perméabilité magnétique. Par définition, (J.R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy) [47] l'énergie magnétique est donnée par la relation suivante :

$$E_{\text{magnétique}} = -\frac{1}{2} \vec{H} \cdot \vec{B},$$

D'où, en utilisant ces équations, et l'approche présentée dans les travaux de M. Waskaas *et al.* [48-51] on obtient :

$$E_{\text{magnétique}} \approx -\frac{\chi}{2\mu_0} B^2. \quad (2.6)$$

Ainsi les forces générées dans la solution, pour la plupart des auteurs, se déduisent classiquement de l'énergie magnétique par la relation suivante :

$$F_{\text{magnétiques}} = -\nabla E_{\text{magnétique}} = \frac{1}{2\mu_0} \nabla (\chi B^2). \quad (2.7a)$$

Pour les solutions électrochimiques la susceptibilité magnétique de la solution est fonction de la concentration et de la susceptibilité molaire sous la forme suivante $\chi = \chi_m C$, (χ_m une constante qui définit la susceptibilité magnétique de l'espèce). Il en sort :

$$F_{\text{magnétiques}} = \frac{1}{2\mu_0} B^2 \nabla (\chi_m C) + \frac{1}{\mu_0} \chi B \cdot \nabla B, \quad (2.7b)$$

$$F_{\text{magnétiques}} = \frac{\chi_m}{2\mu_0} B^2 \nabla C + \frac{1}{\mu_0} \chi B \cdot \nabla B, \quad (2.7c)$$

$$F_{\text{magnétiques}} = F_{\nabla p} + F_{\nabla B}. \quad (2.7d)$$

Dans ces expressions les notations suivantes désignent respectivement :

χ_m : Susceptibilité magnétique molaire des ions paramagnétiques,

C : Concentration des ions paramagnétiques,

$F_{\nabla p}$: Force magnétique due au gradient de la susceptibilité magnétique de la solution,

$F_{\nabla B}$: Force magnétique due au gradient du champ magnétique.

En champ magnétique homogène le deuxième terme de l'équation (2.7) est quasiment négligeable, par contre le premier terme met en évidence l'expression d'une force résultant uniquement du gradient de concentration des espèces électro-actives de nature paramagnétique dans la couche de diffusion.

b). Convection et transfert de matière générés par les forces magnétiques

M. Waskaas *et al.* [48-51] trouvent aux voisinages des électrodes rectangulaires la possibilité d'obtenir une convection magnétique résultant des gradients des concentrations paramagnétiques. Ils proposent une analyse pour plusieurs cas d'espèces de natures différentes. Les résultats montrent que dans la configuration $B // j_L$ le courant limite augmente avec le champ B . Ce phénomène est interprété par les effets de la convection magnétique. Auparavant, dans la même configuration R. N. O'Brien *et al.* [42] par une étude de visualisation par laser donnent la distribution des lignes de courant possibles pour des électrodes verticales et/ou horizontales, illustrant ainsi les mouvements dus à la convection magnétique.

Sur des électrodes disque et avec les mêmes solutions que M. Waskaas *et al.*, J. M. D. Coey *et al.* [62-71] trouvent des résultats analogues en ce qui concerne l'évolution des courants limites dans différentes configurations, ils se fondent alors sur les mêmes considérations théoriques sur l'effet convectif des forces magnétiques. Par une analyse d'ordre de grandeur ils regroupent l'ensemble des forces possibles qui contrôlent le système.

Dans les mêmes conditions (*i.e.* solution et électrode) et avec la méthode d'impédance électrochimique J-P. Chopart *et al.* [53-54, 72-73] ont investi largement ce cas de figure. L'augmentation du courant a été interprétée par la convection magnétique. A titre d'exemple les espèces paramagnétiques utilisées sont le Cu^{2+} et le $Fe(CN)_6^{3-}$.

Dans tous les travaux cités, l'évolution du courant limite déterminé expérimentalement est de la forme suivante :

$$I_L \propto C^{\frac{4}{3}} B^{\frac{2}{3}} . \quad (2.9)$$

Le courant limite est en $B^{2/3}$ à comparer avec le $B^{1/3}$ de la convection MHD. Cette loi peut être attribuée à la nature paramagnétique de la solution. Dernièrement L. Rabah *et al.* [72] confirment l'existence de ces forces en utilisant respectivement des ions diamagnétiques et paramagnétiques. Pour l'élément diamagnétique les courants résultants de l'électrodéposition d'Argent du couple Ag^+/Ag en présence d'un champ magnétique homogène, où l'ion Ag^+ est diamagnétique, donne les résultats expérimentaux présentés sur la figure 2.4.

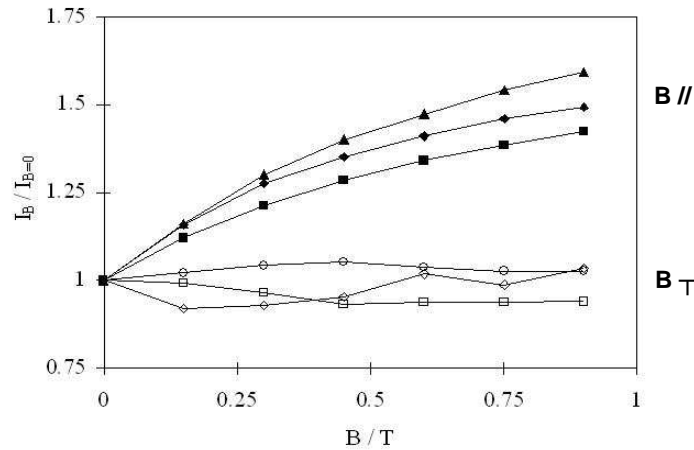


Figure 2.4. Rapport $I_B/I_{B=0}$ en fonction du champ B , Electrode $Ag(0,2\text{ cm}^2)$. L. Rabah *et al.* [72]
1). $B \parallel$; (\blacktriangle) 100 mV; (\blacklozenge) 80 mV; (\blacksquare) 65 mV. **2).** $B \perp$; (\diamond) 80 mV; (\square) 65 mV; (\circ) 50 mV

Ces graphes présentent les résultats obtenus pour deux orientations possibles du champ magnétique et pour différentes valeurs de surtension. L'observation montre que quand le champ B est perpendiculaire à la surface de l'électrode (*i.e.* correspondant à la mise à profit des forces paramagnétiques) les courants restent quasiment constants. Si B est parallèle à la surface de l'électrode (*i.e.* force de Lorentz), au contraire les courants augmentent. Cet exemple traduit clairement que si l'espèce active n'est pas paramagnétique aucun effet ne se manifeste lorsque la densité de courant est parallèle au champ.

Les mêmes auteurs (L. Rabah *et al.* [72]) ont procédé avec le même protocole expérimental au dépôt de cuivre à partir d'un bain contenant du Cu^{2+} espèces paramagnétiques ou d'un bain contenant du Cu^{I+} espèce diamagnétique. Les constatations confirment bien l'existence des forces magnétiques puisque le courant augmente avec B lors du dépôt des espèces paramagnétiques alors qu'il reste quasiment constant pour le dépôt des espèces diamagnétiques.

Dans la même optique de caractérisation de l'effet du champ sur des espèces paramagnétiques et par la même analyse, M. Uhlemann *et al.* [74-77] interprètent les augmentations du courant limite par l'existence des forces magnétiques. Les auteurs ont investi les deux orientations du champ par rapport à la densité de courant, la nature des convections générées est liée à l'origine de la force motrice. *Figure 2.5.*

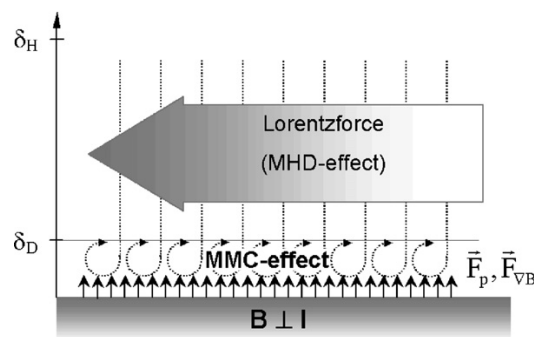


Figure 2.5. Ecoulements existants en présence du champ magnétique, A. Krause, M. Uhlemann *et al.* [84].

La figure ci-dessus résume le concept proposé par M. Uhlemann *et al.* concernant l'électrode circulaire. Elle schématise les possibilités d'écoulement qui peuvent être générées en présence de champ magnétique. Selon les auteurs les forces magnétiques sont localisées dans la couche de diffusion, c'est-à-dire très près de l'électrode. Par contre la force de Lorentz se manifestera au-dessus dans la couche hydrodynamique pour un régime bien établi.

De même, N. Leventis, X. Gao *et al.* [59-61] montrent bien l'effet convectif des forces magnétiques, et l'augmentation de la densité de courant totale. Avec le même raisonnement, T. Z. Fahidy *et al.* [83] et R. Aogaki *et al.* [90-94] ont montré la possibilité d'avoir les mêmes effets convectifs dans le cas de gradient de champ et de susceptibilité paramagnétique.

De tous ces travaux, A. Sugiyama, R. Aogaki *et al.* déduisent une expression globale. Ils proposent un modèle d'équation, où les forces magnétiques, générées à la fois par le gradient de la susceptibilité paramagnétique et le gradient de champ, sont intégrées à l'équation de quantité de mouvement (Navier-Stokes). Après analyse, le courant est supposé de la forme suivante :

$$\bar{j} = 0.0969 n_e F D_0 \left(\frac{1}{\mu_0 D_0 \nu} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\partial \chi}{\partial C} \right)^{\frac{1}{3}} \left| \Delta C_s \right|^{\frac{4}{3}} \left| B \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)_{z=0} \right|^{\frac{1}{3}} \quad (2.10)$$

Comme pour l'électrodéposition de cuivre, sa dissolution a fait l'objet de plusieurs études. A. Bund *et al.* [98] dans leurs travaux interprètent les effets observés par l'influence des forces magnétiques, ils notent la coexistence des convections magnétiques et naturelles.

La plupart de ces travaux ont été réalisés avec des électrodes circulaires (avec plusieurs dimensions). Généralement dans la conception de telles cellules expérimentales (électrodes circulaires) la contre électrode étant placée au loin dans la solution son effet sur l'hydrodynamique est moindre. Dans cette configuration les effets de bord générés sur l'électrode de travail sont bien spécifiques (*cf.* II.6).

II.5 Morphologie du dépôt en présence de champ magnétique

L'un des objectifs d'utilisation du champ magnétique est l'amélioration de la qualité des dépôts. De ce fait la morphologie obtenue a fait l'objet de plusieurs travaux. En MHD classique, la présence de la force électromagnétique rend les dépôts plus épais et de rugosité plus faible. Ce résultat confirme l'existence d'un aspect convectif tangentiel à l'électrode qui influe largement sur le phénomène.

T.Z. Fahidy *et al.* [83] et J. M. D. Coey *et al.* [62-71], comparent les dépôts obtenus avec et sans champ B . Dans la même ligne, les travaux de J.P. Chopart *et al.*, thèses de O. Devos [32], et K. Msellak [56] sont plus détaillés et concernent plusieurs cas de matériaux. En faisant varier les paramètres physiques, et les conditions initiales de chaque système redox, ils constatent des résultats analogues. Cependant ils vérifient que le champ magnétique n'influe pas sur la nucléation elle-même, mais sur la vitesse de croissance des germes et sur la forme de ces germes. Par agitation mécanique des effets analogues peuvent être obtenus. R. Aogaki *et al.* ont effectué plusieurs travaux sur ce sujet. Ils interprètent ces modifications du dépôt à des effets convectifs, plus précisément à l'existence à la surface d'électrode de micro-vortex générés par l'effet des forces MHD (*figure 2.5*). M. Uhlemann *et al.*, ont obtenu des résultats semblables sur plusieurs matériaux déposés sous champ B [73-77] avec les deux orientations du champ vis-à-vis de la surface d'électrode.

Récemment les travaux de thèse de L. Rabah sous la direction de J.P. Chopart [72] ont été consacrés largement à cet aspect pour la caractérisation des forces paramagnétiques. Ces travaux confirment l'effet convectif du champ B sur la nature du dépôt (cuivre et de l'alliage cobalt-fer).

Poursuivant leurs travaux, A. Krause, M. Uhlemann *et al.* [77] avec plusieurs matériaux de nature physique différente et des modes de fonctionnement différents ont réalisé des dépôts électrochimiques sous les deux configurations ($\vec{B} \perp \vec{j}$ et $\vec{B} // \vec{j}$). Les photos réalisées durant les expériences montrent clairement l'effet du à l'hydrodynamique (*figure 2.6*).

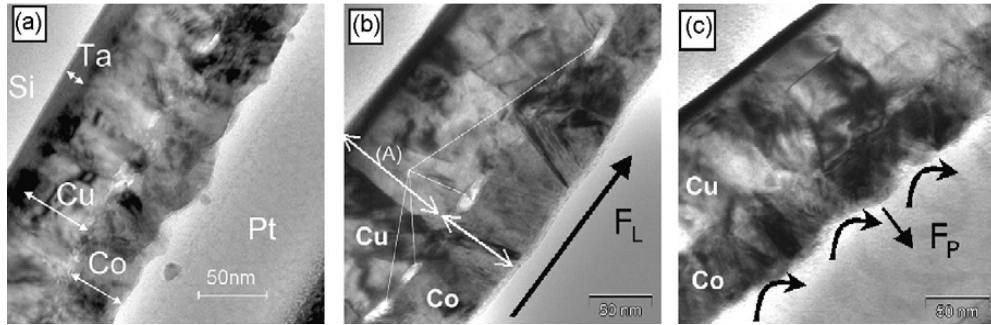


Figure 2.6. Dépôt électrochimique sous champ magnétique. A. Krause, M. Uhlemann *et al.* [77]
a). Sans champ magnétique, b). Avec force de Lorentz, c). Forces magnétiques.

Le dépôt obtenu n'est pas le même dans les deux cas (sans et avec champ magnétique). De plus, indépendamment de la nature des forces existantes (force de Lorentz *figure 2.6b* ou forces paramagnétiques *figure 2.6c*), l'état de la surface apparente est fortement influencé par la convection ressentie au voisinage de l'électrode. Cette visualisation confirme le modèle convectif proposé par les mêmes auteurs, (*figure 2.5*). De nombreux travaux ont été réalisés sous champ magnétique en fonction des propriétés physiques des éléments électrodépôtés. Parmi elles, les études de P. Molho *et al.* [78-81], utilisant le Fer et le Zinc ont été détaillées dans la thèse de V. Heresanu [80] et ont permis des observations très intéressantes.

II.6 Effets de bord

Les effets de bord en procédés électrochimiques sont toujours présents. Néanmoins il est possible de minimiser leurs effets. Sur les bords des électrodes les lignes d'iso-concentration sont déviées. Il en résulte que la densité du courant électrique n'est pas uniforme et présente donc au moins deux composantes

$$\vec{j}_L = \vec{e}_x j_x + \vec{e}_y j_y. \quad (2.11)$$

La composante parallèle à la surface étant naturellement plus importante près des bords que dans la région centrale. Dans ces conditions, si le champ B est perpendiculaire à l'électrode ($B = B_y \vec{e}_y$), l'interaction de B et j_L génère aux bords un mouvement dans la troisième direction, c'est-à-dire tangentiel dans le cas des électrodes circulaires. Dans ces conditions une analyse mathématique du mode qui gère le transfert doit prendre en compte cette convection-MHD due à la force de Lorentz aux bords,

$$\vec{F}_L^{bords} = j_x \vec{e}_x \times B \vec{e}_y = j_x B \vec{e}_z. \quad (2.12)$$

Les résultats montrent que le développement du dépôt correspond à un mouvement convectif de recirculation. Cette convection a été visualisée dans les travaux de N. Levintis *et al.* [59-61], autour des micros électrodes. En changeant le diamètre des micros électrodes, ils ont observé ce phénomène, et constatent les mêmes recirculations au dessus de la surface des électrodes. M. Uhlemann *et al.* et Aogaki *et al.* ont publié leurs travaux sur les configurations hydrodynamiques possibles en présence des effets de bord générés par la force de Lorentz. Ces auteurs proposent une interprétation du mouvement résiduel présentée sur la *figure 2.7* basé sur les effets (de bords) générés par un champ magnétique perpendiculaire à la surface d'électrode. Ils concluent sur la réalité de l'existence des convections MHD

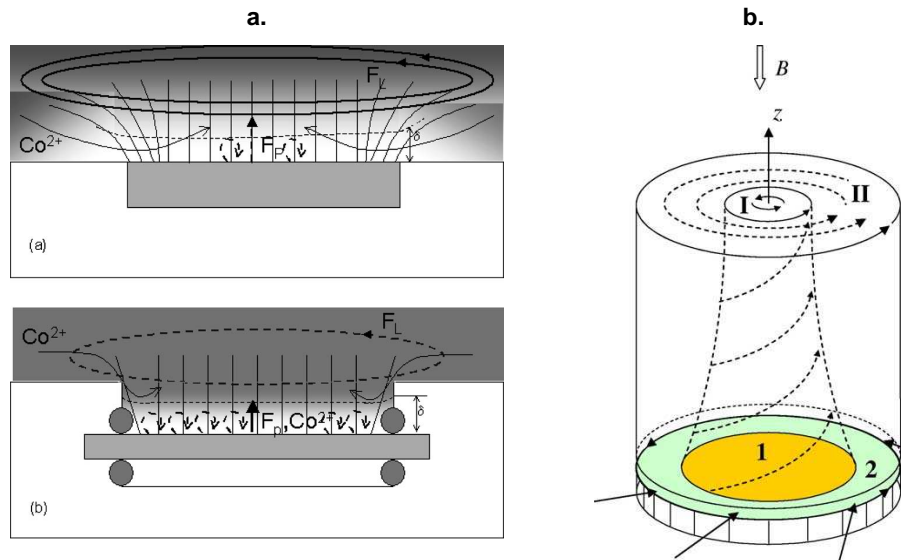


Figure 2.7. Configurations des écoulements générés aux bords des électrodes circulaires.
a). M. Uhlemann *et al.* [73], b). A. Sugiyama, R. Aogaki *et al.* [93].

Un autre élément n'est pas pris en considération alors que son effet peut influencer l'écoulement. Il concerne la possibilité d'avoir une force paramagnétique due à la non-uniformité des concentrations. En effet, les distributions de concentrations ne sont pas les mêmes aux bords que sur la surface des électrodes. La force paramagnétique étant proportionnelle au gradient de concentration elle présente une variation des bords vers le centre. Cet effet est susceptible de générer des convections PMHD (para magnétohydrodynamique).

Dans le présent travail, les électrodes utilisées correspondent à deux plaques parallèles placées horizontalement ou verticalement, les effets de bord sont toujours présents. Pour le cas des électrodes horizontales les effets de bord peuvent aussi générer des mouvements non négligeables. La discontinuité aux extrémités des électrodes influe sur l'homogénéité du gradient de concentration, la composante axiale du courant devient plus grande, non négligeable que celle normale à la surface, d'où l'origine de ce mouvement convectif.

Sous champ B , le mouvement devient encore plus complexe, car les forces générées *i.e.*, Lorentz et paramagnétique peuvent être générées aux bords donnant naissance à des convections PMHD dans le plans de travail (Oxy) et MHD dans la troisième direction. En plus des effets de bord, la possibilité d'avoir dans la solution elle-même des forces magnétiques est envisageable du fait de la nature de l'écoulement sous forme de recirculation.

II.7 Equations et analyse phénoménologique

a). Stabilité de l'équilibre statique sous l'effet de variations volumiques

Le système d'équations qui gère le transfert de matière en convection naturelle régime permanent est présenté au *chapitre I* équation (I.29). L'effet du champ magnétique se traduit par la création des forces volumiques paramagnétiques. Ces forces sont regroupées dans les équations de Navier Stokes. Le système global régissant le transfert de matière s'écrit donc :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0, \\ \rho_0 \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} = -\vec{\nabla} P + \vec{F}_g + \mu \nabla^2 \vec{V} + \vec{F}_{vp}, \\ \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C_i = D_i \nabla^2 C_i. \end{cases} \quad (2.13)$$

Les forces de gravité sont supposées de la forme:

$$\vec{F}_g = \Delta \rho \vec{g} = \rho_0 \sum_i \beta_i (C_i - C_{i,\infty}) \vec{g}. \quad (2.14)$$

Les forces magnétiques font intervenir le gradient de concentration des espèces électro-actives paramagnétiques :

$$\vec{F}_{vp} = \sum_i \frac{\chi_{m,i}}{2\mu_0} B^2 \vec{\nabla} C_i \approx \frac{\chi_{m,i}}{2\mu_0} B^2 \vec{\nabla} C_{i,p}, \quad (2.15)$$

Dans cette équation Le champ magnétique appliqué est homogène et constant, et l'indice p désigne l'espèce paramagnétique.

L'équation (2.13) admet un équilibre hydrostatique de la forme :

$$-grad p + grad(g\rho_0 y) + g\Delta\rho + \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0} grad C_{i,p} = 0, \quad (2.16)$$

Soit en intégrant les trois premiers termes dans le même gradient :

$$grad(-p + g\rho_0 y + \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0} C_{i,p}) + g\Delta\rho = 0. \quad (2.17)$$

En supposant que le profil de concentration des espèces électro-actives est linéaire *i.e.*, $C_i = \alpha y$ dans la couche limite de diffusion, il vient après intégration :

$$(p + g\rho_0 y - \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0} C_{i,p}) = \rho_0 g(\beta_2 - \beta_1) \alpha \frac{y^2}{2} + d, \quad (2.18a)$$

$$p^* = \rho_0 g(\beta_2 - \beta_1) \alpha \frac{y^2}{2} + d, \quad (2.18b)$$

$$\begin{cases} p^* = a y^2 + d, \\ Avec \quad a = \rho_0 g(\beta_2 - \beta_1) \alpha. \end{cases} \quad (2.18c)$$

Dans cette situation le régime dépend du signe du deuxième terme (a) équation (2.18c), précisément du $(\beta_2 - \beta_1)$. La variation de la pression p^* en fonction de la distance y interne entre les deux électrodes (suivant Oy), est représentée *figure 2.8*.

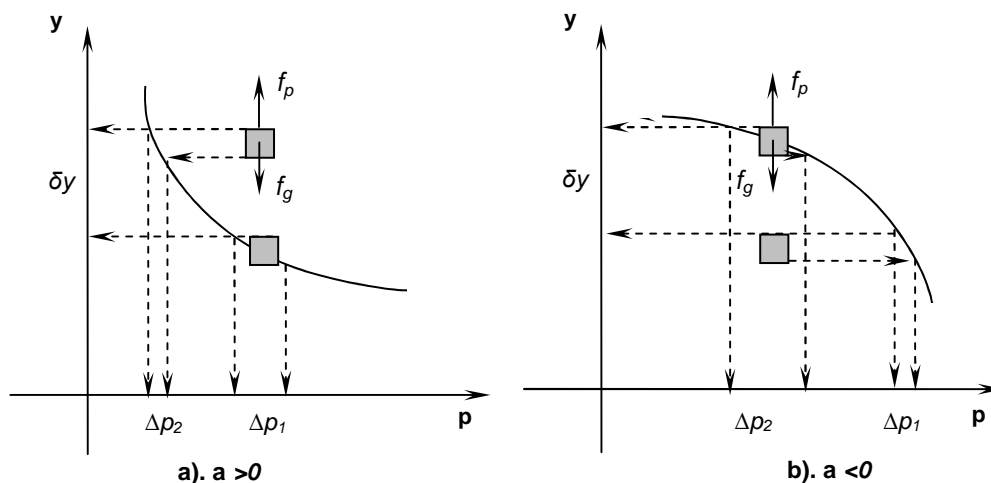


Figure 2.8. Schéma explicatif du profil de pression, **a).** Cas stable, **b).** Cas instable.

Un élément de fluide déplacé de la position y à la position $y+dy$ se trouve soumis à une force de pression (poussée d'Archimède) qui ne correspond pas à celle de l'équilibre statique. Selon la circonstance la résultante ramène la particule à l'équilibre, cas stable (*figure 2.8a*), ou au contraire l'éloigne de la position d'équilibre cas instable (*figure 2.8b*). Par conséquent selon le signe de la constante (a) le mode peut être stable ou instable (*équation 2.18 c*).

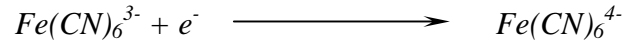
Dans cette situation (*i.e.*, stable et instable), les effets de bord peuvent perturber la distribution de courant. Par ailleurs les imperfections géométriques de la surface des électrodes peuvent aussi générer des composantes du courant électrique non parallèle au champ ce qui bien entendu donne aussi naissance à des forces de Lorentz susceptibles de détruire l'équilibre statique. Ces constatations montrent que dans une telle situation les équilibres statiques ou dynamiques peuvent être très complexes.

b). Convection naturelle en présence de réactions électrochimiques

La force paramagnétique est proportionnelle au gradient de concentration de l'espèce paramagnétique (ferricyanure ou Cu^{2+}), déterminé par la réaction électrochimique, et au champ B . Le régime hydrodynamique dépend donc en partie de la composition de la solution électrolytique et de sa nature physique. Ainsi le champ de vitesse contrôle la concentration qui à son tour agit sur le champ de vitesse. En plus de ce couplage fort, le champ de concentration dépend aussi du mode de fonctionnement de l'électrode de travail et de sa position. Si l'un de ces paramètres est modifié le régime hydrodynamique peut en être modifié.

Ces constatations amènent à une analyse propre au couple redox utilisé. Pour une partie des expériences proposées au chapitre 4 une solution équimolaire de Ferri ferrocyanure $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ comme espèces électro-actives a été utilisée, avec $C_{l,\infty}$ du Ferricyanure $\approx C_{2,\infty}$ du Ferrocyanure = C_∞ et le sulfate de potassium K_2SO_4 comme électrolyte support en excès.

Si l'électrode de travail est en mode cathodique, l'électrolyse correspond à la réaction suivante :

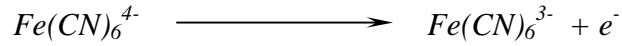


En régime diffusionnel (*cf. chapitre 1*) les concentrations des espèces électro-actives au voisinage de l'interface électrode/électrolyte de l'électrode de travail (*i.e.*, la cathode) prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} C_1|_{y=0} = 0, C_2|_{y=0} = 2C_0, \\ C_1|_{y=\delta_d} = C_0, C_2|_{y=\delta_d} = C_0. \end{cases} \quad (2.19)$$

L'indice 1 indique l'espèce paramagnétique (ferricyanure) et 2 l'espèce diamagnétique (le ferrocyanure).

A l'anode, la réaction électrochimique est la suivante:



Sous l'effet de cette réaction en mode diffusionnel, les conditions aux limites au voisinage de l'interface anode/électrolyte deviennent :

$$\begin{cases} C_1|_{y=0} = 2C_0, C_2|_{y=0} = 0, \\ C_1|_{y=\delta_d} = C_0, C_2|_{y=\delta_d} = C_0. \end{cases} \quad (2.20)$$

Avec ces conditions aux limites les profils de concentration correspondants sont présentés sur la *figure 2.9* pour les deux configurations possibles selon le mode de fonctionnement des électrodes.

Tout élément de fluide est soumis à la résultante des forces de pression (poussée d'Archimède) et à la force de gravité, équation (2.14). Cette force F_g est liée à la masse volumique ρ contrôlée par la réaction électrochimique. D'après l'équation (1.27) (*cf. chapitre 1*) et sous les conditions aux limites près de la cathode (2.19), et près de l'anode (2.20) il apparaît que:

- En mode cathodique la force d'Archimède est dans la direction de la gravité \vec{g} , la masse volumique du fluide dans la couche de diffusion est alors supérieure à la masse volumique du bain :

$$\rho = \rho_0 (1 + (\beta_2 - \beta_1) C_0) > \rho_0, \quad (2.21)$$

Les couches fluides sont donc plus denses près de la cathode. Si celle-ci est positionnée sur la face supérieure du canal elle favorise la convection naturelle produisant une recirculation de la solution entre les deux électrodes (*figure 2.9b*).

- De même pour le mode anodique, sous les conditions aux limites à l'interface, la masse volumique est inférieure à celle du bain:

$$\rho = \rho_0 (1 + (\beta_1 - \beta_2) C_0) < \rho_0, \quad (2.22)$$

Si l'électrode est positionnée sur la paroi supérieure du canal les couches fluides supérieures sont moins denses côté anodique qu'au coeur de la solution. Une stratification stable est générée. Les causes d'instabilité de l'écoulement sont alors dues aux effets de bord, c'est un cas défavorable au transfert (*figure 2.9a*).

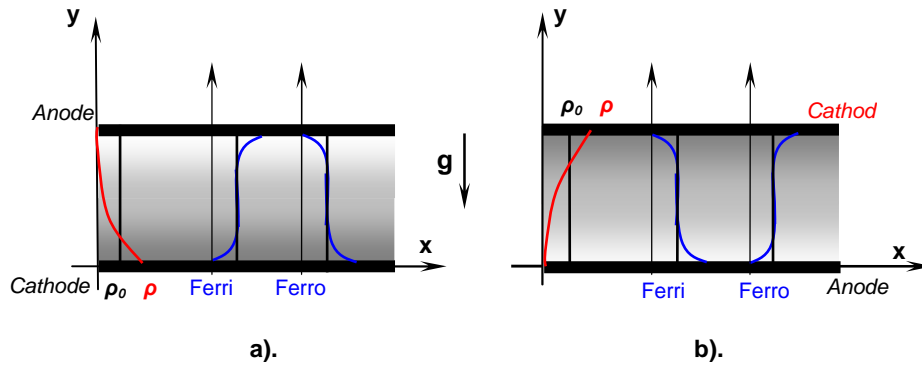


Figure 2.9. Profil général de la masse volumique et des concentrations des espèces électro-actives :
a). Electrode de travail supérieure face vers le bas mode anodique
b). Electrode de travail supérieure face vers le bas mode cathodique.

L'inversion du mode de travail des électrodes conduit donc à des écoulements de natures différentes. De cette analyse, la densité volumique ρ de la solution dépend des profils de concentration des espèces électro-actives et du coefficient de densification de matière du Ferricyanure et du Ferrocyanure, respectivement $\beta_1 = 1,67 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ et $\beta_2 = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ [10]. avec l'hypothèse d'un profil de concentration linéaire entre les deux électrodes et pour cette solution la force volumique F_g due à la variation de la densité est de l'ordre de 49 N/m^3 , avec $C_{1,0} \approx 50 \text{ mol/m}^3$ et $C_{2,0} \approx 57 \text{ mol/m}^3$ et $\rho_0 \approx 1087 \text{ Kg/m}^3$.

De plus sous l'effet du champ magnétique l'écoulement est le siège de forces d'origine magnétique ce qui conduit aussi à modifier le régime hydrodynamique. En mode diffusionnel au voisinage des électrodes (couche limite δ_d) l'ordre de grandeur de la force paramagnétique Pour l'espèce paramagnétique (ferricyanure) est estimé comme :

$$F_{\nabla p} = \frac{\chi_{m,1}}{2\mu_0} B^2 \nabla C_1 \approx \frac{\chi_{m,1}}{2\mu_0} B^2 \frac{C_{1,0}}{\delta_d}, \quad (2.23)$$

Les profils de concentration *figure 2.9* renseignent sur les directions possibles des forces volumique par rapport au mode de fonctionnement des électrodes et de leurs positions. *Figure 2.10*.

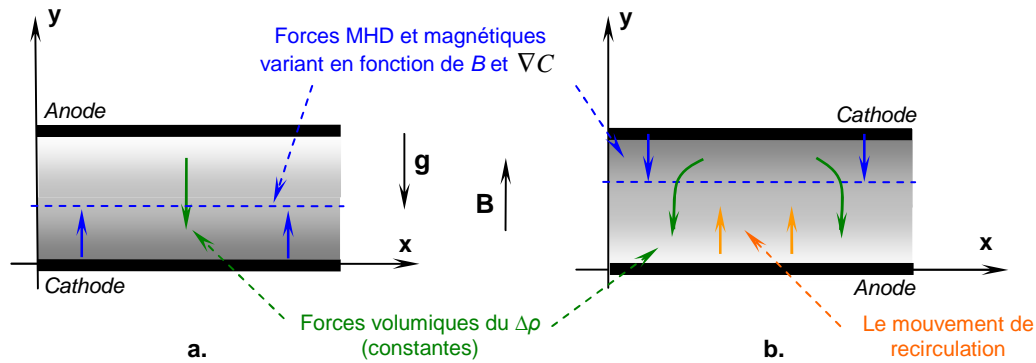


Figure 2.10. Configuration des forces volumiques dans les couches limites de diffusion :
a). Electrode de travail supérieure face vers le bas mode anodique régime de stratification
b). Electrode de travail supérieure face vers le bas mode cathodique régime de recirculation.

Cette figure montre bien qu'en présence d'un champ magnétique perpendiculaire aux électrodes, les forces paramagnétiques modifient l'hydrodynamique. Elles sont en effet fortement liées au champ de concentration, qui contrôle aussi le champ de vitesse.

c). Cas étudiés

Le travail expérimental réalisé correspond aux distances inter électrodes suivantes : $h=1\text{mm}$, 10mm et 25mm . Ces trois cas ont été étudiés avec les mêmes concentrations des espèces électro-actives. Selon la direction du gradient de concentration (*i.e.* mode de fonctionnement de l'électrode) et la coexistence des forces volumiques deux cas de figure se présentent (*figure 2.11*).

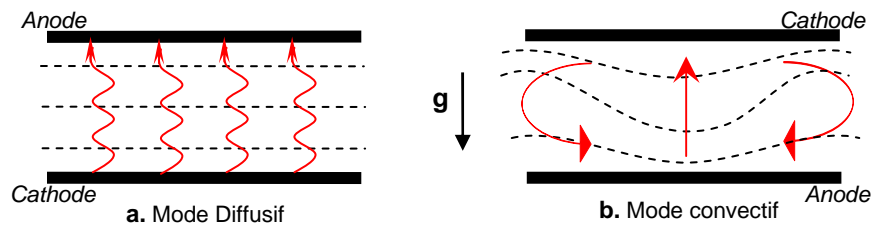


Figure 2.11. Profils schématisant les modes de transfert et régime :
a). Electrode de travail supérieure mode anodique régime de stratification
b). Electrode de travail supérieure mode cathodique régime de recirculation.

Dans la figure ci-dessus, les flèches ondulantes représentent une diffusion de matière, les flèches rectilignes au déplacement de fluide. Les lignes discontinues désignent les iso concentrations.

Dans le cas où les couches les plus lourdes sont sur la face inférieure du canal *figure 2.11 a*, un régime de stratification s'installe. Dans cette situation l'instabilité peut venir des effets de bord où les concentrations et le courant ne sont pas uniformes. Au contraire lorsque les couches de fluide sont plus lourdes côté face supérieure *figure 2.11 b*, des recirculations sont générées entre les deux électrodes quand le nombre de Rayleigh critique est atteint.

Dans ces conditions, pour une situation de convection naturelle, les nombres adimensionnels caractérisant l'écoulement sont : Grashof (Gr) et Rayleigh (Ra) qui s'écrivent pour le couple redox utilisé (chapitre I).

$$Gr = \frac{g \Delta \rho h^3}{\nu^2}, \quad (2.24)$$

Ce qui correspond finalement à l'expression suivante pour le nombre Rayleigh :

$$Ra = Gr.Sc = \frac{g \Delta \rho h^3}{D\nu}. \quad (2.25)$$

En thermique selon les références [104-107] le nombre de Rayleigh critique, Ra_c , dans le cas des électrodes horizontales est de l'ordre de 1708. L'application numérique pour les trois cas considérés donne respectivement : $Gr \approx 10^4$ ($Ra \approx 10^7$) pour $h=0,001m$, $Gr \approx 10^7$ ($Ra \approx 10^{10}$) pour $h=0,01m$ et $Gr \approx 10^8$ ($Ra \approx 10^{11}$) pour $h=0,025m$.

De cette application, les cas étudiés expérimentalement correspondent à un nombre de Rayleigh $Ra \gg Ra_c$. Quand la valeur de Ra atteint la valeur critique des recirculations naissent sous forme de rouleaux. Dépassant cette valeur, l'intensité de l'écoulement fait en sorte de déformer la symétrie des rouleaux ainsi que leur forme, et par la suite des mouvements de recirculation piégés entre les rouleaux et les parois peuvent être générés. Le cas présent (transfert de matière) est quasiment similaire, et du fait des mouvements de recirculation, le champ de vitesse influe sur les profils de concentration et donc sur le champ de force.

II.8 Conclusion

D'après cette brève introduction le champ magnétique influe largement et sans aucune ambiguïté sur les processus électrochimiques. Mais les relations empiriques entre le taux de transfert de matière (*i.e* densité du courant électrique limite) et le champ magnétique ne peuvent pas être généralisées, chaque auteur ayant utilisé des conditions expérimentales différentes.

Pour bien comprendre l'existence des effets magnétiques, il est nécessaire de considérer l'orientation relative des lignes de champ magnétique par rapport aux lignes de courant électrique. Si ces lignes ne sont pas parallèles l'existence conjointe des forces de Lorentz et paramagnétique est possible.

Dans la plupart des cas les effets de bord sont présents, les lignes de courant sont modifiées dans ces régions ce qui donne la possibilité d'avoir les deux forces en même temps. D'autre part dans la solution elle-même, la distribution des profils de concentration est modifiée par la convection magnétique.

Il est donc nécessaire de faire une analyse rigoureuse de ces points. Trois cas sont envisageables:

- Le champ magnétique est très grand, le système est géré par la convection magnétique qui domine l'écoulement,
- La convection magnétique n'est pas assez grande, le système est mixte et correspond à la convection naturelle et magnétique,
- L'effet magnétique est faible, il n'est pas ressenti sur le système de diffusion-convection. La convection naturelle domine l'écoulement.

Le terme de convection magnétique inclut les effets des forces paramagnétiques et de Lorentz à l'interface électrode/électrolyte et dans la solution.

En convection mixte une analyse mathématique d'ordre de grandeur des paramètres et du mode qui gère le transfert de matière est indispensable. Les études faites jusqu'à maintenant montrent qu'il n'y a pas de modèle théorique totalement convaincant et généraliste pour expliquer les phénomènes dus aux champs magnétiques en électrochimie.

Deuxième partie :

- **Chapitre III.** *Montage expérimental et méthodologies des mesures.*
- **Chapitre IV.** *Résultats et interprétation : cas du Ferri-ferrocyanure.*
- **Chapitre V.** *Résultats et interprétation : cas du Cuivre.*

Chapitre III

MONTAGE EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE DES MESURES.

III.1 Introduction

Les forces paramagnétiques sont liées au gradient de susceptibilité magnétique. Un des éléments, qui complique la compréhension du phénomène est l'aspect non-linéaire et le couplage fort des équations qui gèrent le transfert. De ce fait, l'obtention d'une solution analytique rigoureuse est pratiquement illusoire. L'approche expérimentale et/ou numérique pourrait par contre permettre une avancée décisive.

La plupart des auteurs se limitent à proposer des relations empiriques ou semi-empiriques sous forme de corrélation entre le taux de transfert et le champ magnétique. L'objectif de ce travail (expérimental) est de proposer une explication physique cohérente des phénomènes observés entre les champs de vitesse et de concentration. Pour cela, deux méthodes expérimentales complémentaires ont été mises en œuvre : l'une concerne la mesure de la répartition de courant basée sur l'utilisation des micro-électrodes implantées le long de l'électrode de travail qui renseignent sur le transfert local de matière, et l'autre se fonde sur les aspects hydrauliques. Elle est basée sur l'utilisation de sondes ultrasonores à effet Doppler pour caractériser le profil de vitesse le long des électrodes.

Contrairement à la plupart des travaux expérimentaux antérieurs basés sur l'emploi d'électrodes circulaires de petites surfaces, le présent travail se fonde sur l'utilisation d'électrodes rectangulaires placées sur deux des quatre parois d'un canal rectangulaire de dimension relativement grande fournissant des résultats plus faciles à interpréter. Cette configuration permet en outre d'analyser, dans des conditions comparables l'effet des forces de Lorentz (*i.e.* $\vec{B} \perp \vec{j}$) ou l'effet des forces paramagnétiques (*i.e.* $\vec{B} // \vec{j}$).

Pour atteindre le but recherché, la caractérisation des effets magnétiques a été réalisée en relation avec les paramètres suivants : intensité du champ magnétique, concentrations et

natures physiques des espèces électro-actives, configuration de la cellule orientation du champ magnétique vis-à-vis des électrodes et dimensions caractéristiques de la cellule. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le *Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses (LCMI)*.

III.2 Description des dispositifs expérimentaux

III.2.1 Dispositifs réalisés

La cellule électrochimique se présente sous forme d'un canal rectangulaire, *figure 3.1*. Elle est fixée sur quatre supports cylindriques munis d'un dispositif permettant de positionner les électrodes dans les deux configurations horizontale ou verticale.

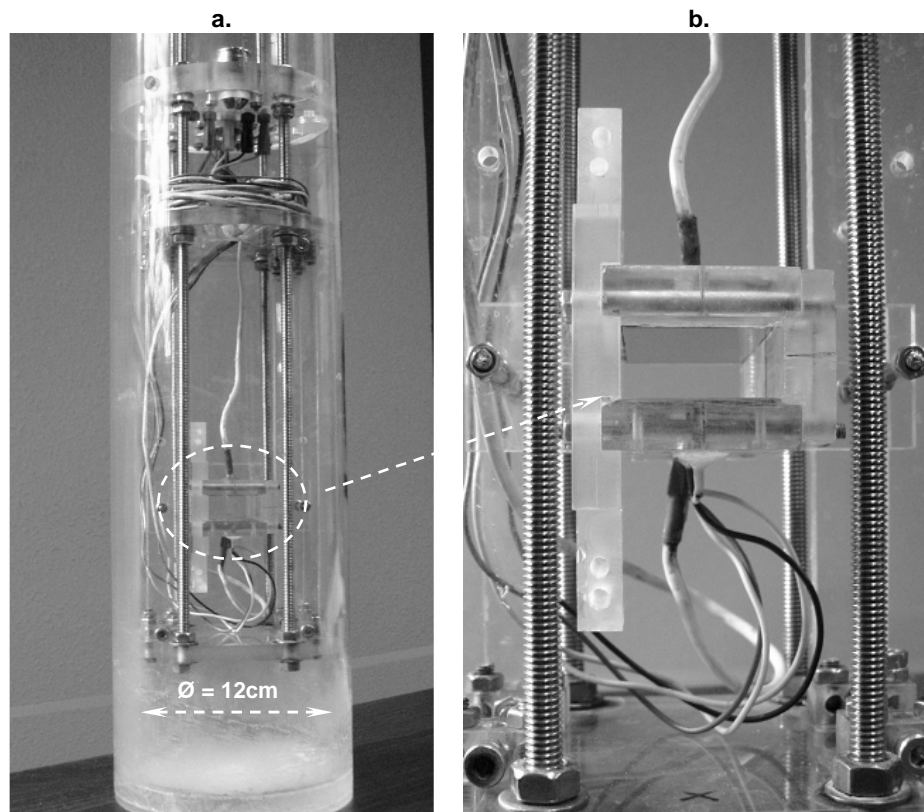


Figure 3.1. Vue générale du dispositif expérimental.
a). Canal à l'intérieur du cylindre, **b).** Canal avec électrodes horizontales.

L'ensemble est ensuite introduit dans un récipient cylindrique en plexiglas de 12cm de diamètre et 30cm de hauteur. Le récipient est rempli d'une solution électrolytique d'environ deux litres permettant une immersion totale de la cellule. Le canal est maintenu à une distance fixe au centre du récipient. Le positionnement des électrodes, horizontales ou verticales, est assuré avec soin notamment au niveau du parallélisme. Tous les éléments métalliques utilisés pour les fixations n'ont aucun effet sur le champ magnétique (utilisation d'acier inox amagnétique).

a). Cellule expérimentale

La *figure 3.2* présente une vue d'ensemble du canal expérimental (largeur $h = 1\text{mm}$), ainsi que le dessin technique détaillé des parois supérieure et inférieure (cas avec $h = 10\text{mm}$). Les

quatre parois du canal sont démontables, la distance entre les électrodes étant réglable. La section intérieure du canal peut être modifiée. Offrant la possibilité d'étudier l'effet de ce paramètre sur l'hydrodynamique en présence du champ magnétique.

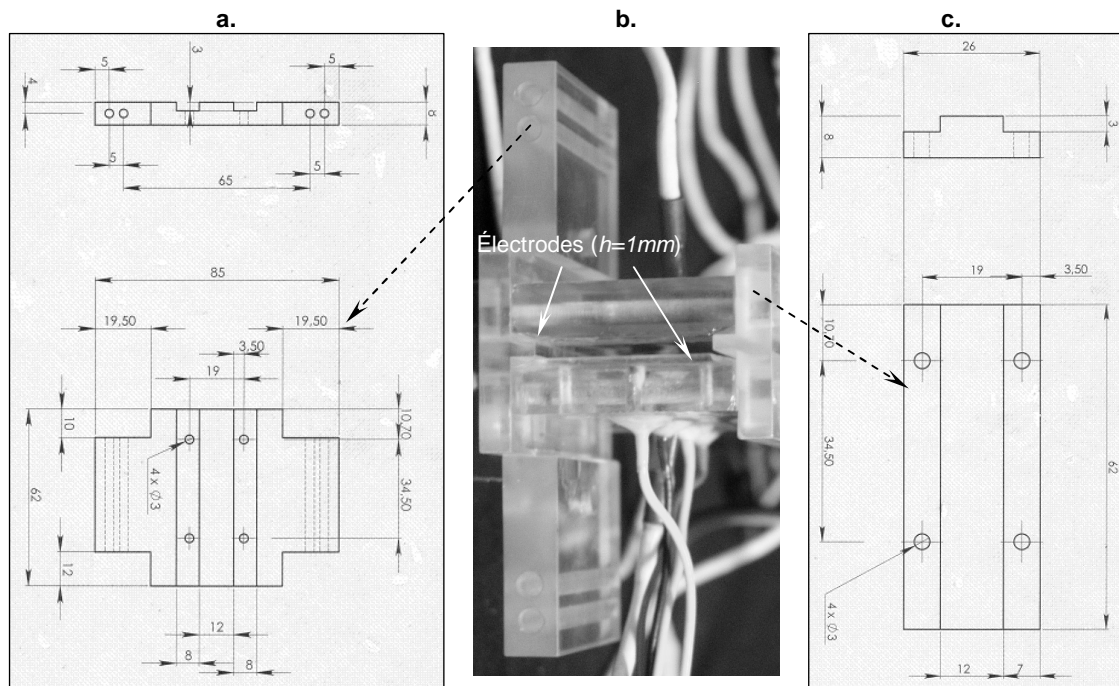


Figure 3.2. b). Vue rapprochée du canal de hauteur $h=1\text{mm}$,
a). et c). Parois gauche et droite, cas du canal avec $h=10\text{mm}$.

Les deux électrodes utilisées sont semblables et de mêmes dimensions. Elles occupent la totalité de la largeur de canal, *figure 3.3*.

b). Les électrodes

Selon la solution électrolytique, deux cas types d'électrodes sont utilisés : électrodes en cuivre pour l'électrodéposition de cuivre, électrodes en platine pour une solution de Ferri ferrocyanure. Leur forme est rectangulaire de surface $2,5 \times 5\text{cm}^2$. Les électrodes occupent la largeur complète du canal alors que dans le sens longitudinal elles sont plus courtes que le canal. Le long de l'électrode de travail une série de quatre microélectrodes a été disposée, *figure 3.3*.

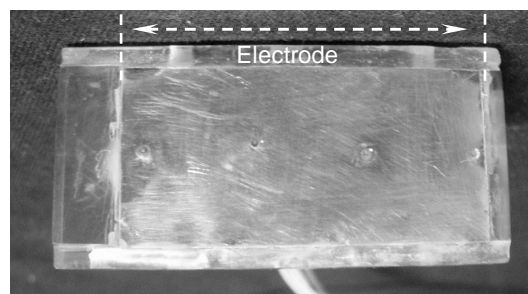


Figure 3.3. Vue rapprochée de l'électrode de travail avec les microélectrodes

Les mesures électrochimiques données par l'électrode de travail correspondent au transfert de matière moyen dans la cellule. Les micros électrodes servent à mesurer le transfert de

matière local le long des électrodes de travail. Elles ont été réalisées par Vaclav Sobolic, chercheur au laboratoire *LMTAI (Laboratoire de Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles)*.

III.2.2 Les infrastructures offertes par le LCMI

a). Bobines magnétiques (*M5*)

La plus grande partie des expériences a été réalisée dans le laboratoire des champs magnétiques intenses (*LCMI*) de Grenoble avec la bobine *M5*. Celle-ci est en position verticale montée sur un support pour faciliter les manipulations des expérimentateurs. L'ensemble est présenté sur la *figure 3.4*.

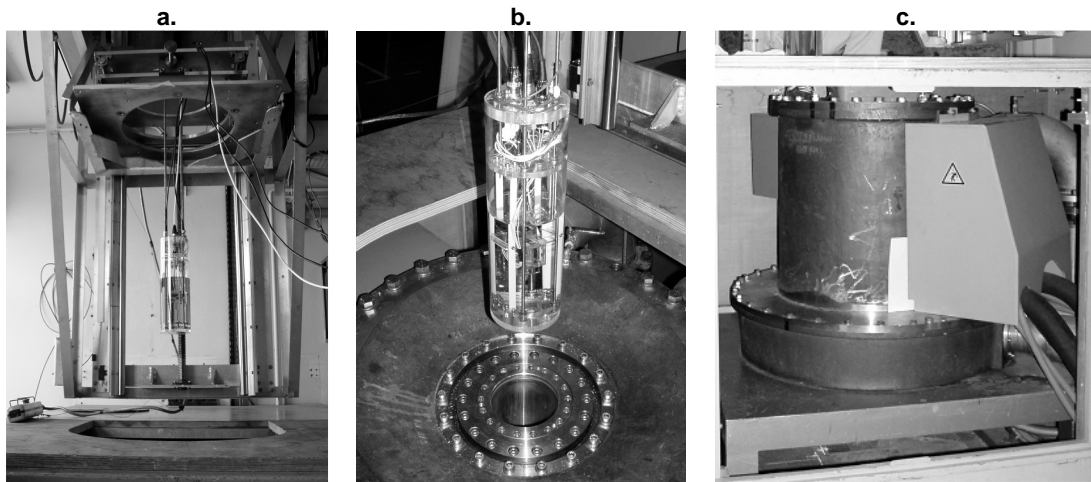


Figure 3.4. a) Le mécanisme de centrage de l'ensemble de la cellule expérimentale dans l'entrefer. b) et c) vues de l'électro-aimant,

La *figure 3.4a* montre le mécanisme de réglage qui sert à introduire dans l'entrefer le dispositif expérimental. Ainsi la cellule peut être placée à différentes altitudes correspondant soit à un champ homogène (partie centrale de la bobine) soit à des régions à fort gradient de champ aux extrémités de la bobine. La bobine d'environ *92cm* de longueur et de *45 cm* de diamètre est placée sur un support et refroidie à l'aide d'un échangeur à eau, circulant par pompage hydraulique (*figure 3.4b* et *c*). Les températures sont affichées sur le tableau de pilotage ce qui permet de contrôler les conditions de travail

La bobine *M5* peut fonctionner dans deux configurations. Elle génère un champ magnétique de *6T* pour un diamètre d'entrefer égal à *30cm*, ou elle délivre un champ de *13T* pour un diamètre égal à *13cm*. Le vecteur champ est dirigé par défaut vers le haut, et si la manipulation l'exige, il est possible de changer sa direction. Dans le cas des expériences réalisées pour les mesures électrochimiques l'option *13T* a été retenue pour permettre une analyse sur une gamme de champ étendue. Cependant les mesures des vitesses demandent une plus grande facilité d'accès du fait des dimensions du porte sonde à ultrasons. Ceci a imposé l'option grand entrefer ce qui a réduit l'exploitation à un champ de *6T*. Enfin, la cellule doit être placée au centre de la bobine dans la région de champ homogène soit à (*46cm*) de l'extrémité supérieure de l'installation

b). Table de pilotage et commande de l'électro-aimant

L'alimentation de la bobine, *figure 3.5a*, est équipée d'un clavier de commande, et d'un écran d'affichage. Le clavier permet d'introduire les valeurs de champ souhaitées, et l'écran de disposer des informations relatives au fonctionnement. L'ensemble bobine et alimentation est sécurisé et aisé à manipuler. Le champ magnétique choisi est atteint par accroissement linéaire automatique à taux constant (*Exemple 10mT/s*). Il en va de même lors des phases d'arrêt pour les valeurs décroissantes.

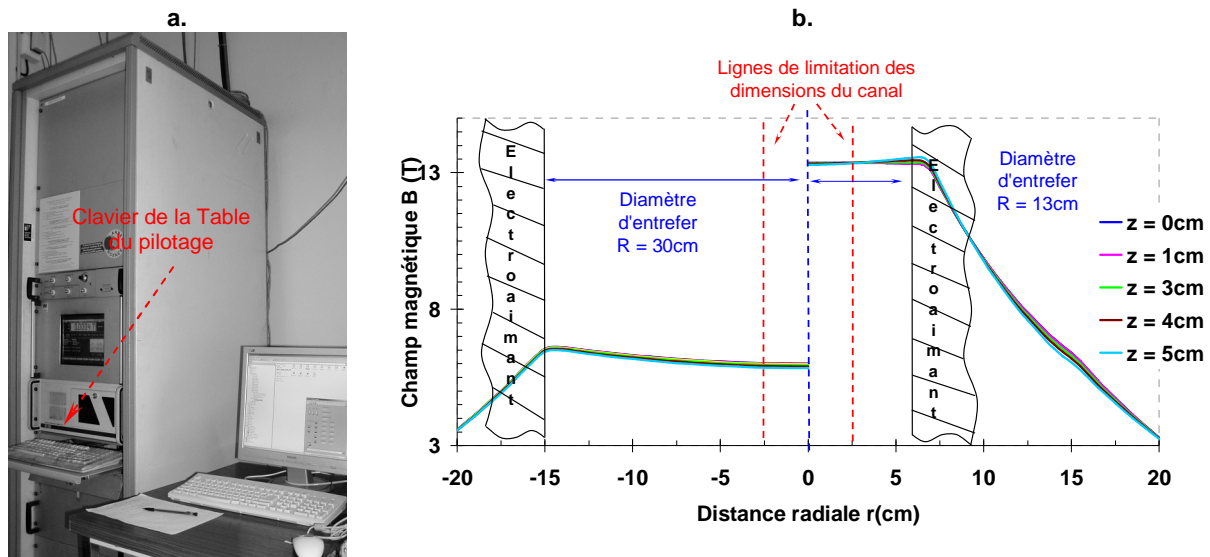


Figure 3.5. a). Vue de la commande de la bobine M5,
b). Courbe de variation du champ magnétique de l'électro-aimant.

La *figure 3.5b* présente la variation radiale du champ magnétique depuis l'intérieur de l'entrefer jusqu'à l'intérieur de la bobine en fonction de la position axiale et ceci pour les deux cas d'entrefer accessibles depuis M5. Ce graphe est tracé d'après les données fournies par le LCMI.

D'après la *figure 3.2*, le canal utilisé est rectangulaire, de dimension égale à $6,2 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$, de sorte que, considérant la carte globale du champ (*figure 3.5b*), il est clair que si le centre du canal est convenablement placé au même que celui de la bobine, le champ magnétique accessible sera quasi uniforme et homogène sur les électrodes.

Il est donc nécessaire de positionner avec soin la cellule électrochimique, en assurant la verticalité au centre de l'entrefer pour éviter les zones de gradient de champ magnétique qui parasiteraient les résultats et fausseraient leur interprétation.

III.3 Mode opératoire

III.3.1 Méthode électrochimique : polarographie

La méthode de polarographie a été utilisée pour les mesures de taux de transfert de matière. Cette méthode se fonde sur le montage classique à trois électrodes, reliées au potentiostat : l'électrode de travail (ET), la contre électrode (CE), et la troisième, l'électrode de référence (*Ref*) qui est en (*Ag/AgCl*). Le potentiel à l'électrode de travail est imposé relativement à l'électrode de référence.

Le potentiel peut être imposé par le potentiostat de deux manières. La première consiste en un balayage entre deux valeurs imposées. Le courant électrique déduit de ce balayage peut être représenté par une courbe dite courbe intensité/potentiel (Voltampérométrie). La seconde revient à imposer une valeur fixe de potentiel. Elle peut correspondre, par exemple, à un potentiel négatif pour une électrode de travail qui fonctionne en mode cathodique. Le courant est alors mesuré en fonction du temps jusqu'à attendre une valeur stable, *i.e.*, mode diffusionnel. Dans ce cas, l'évolution du courant en fonction du temps est appelée courbe chronoampérométrie. Les deux méthodes sont complémentaires, elles sont utilisées dans ce travail.

III.3.2 Méthodologie et mode opératoire

Les solutions sont préparées avec des produits disponibles dans le commerce (Fournisseur : *ACROS ORGANICS*). Pour chaque expérience une nouvelle solution est préparée. Chaque préparation est effectuée avec deux litres d'eau déminéralisée, et l'électrolyte support est en excès.

Les mesures présentées dans ce chapitre sont obtenues en générant un saut de potentiel depuis le potentiel d'abandon du couple électrochimique à la valeur désirée. Pour obtenir un mode de transfert diffusionnel les valeurs des potentiels utilisées correspondent aux paliers de diffusion. Elles sont déterminées à l'aide des courbes intensité/potentiel (Voltampérométrie) de chaque couple redox. Les courbes chronoampérométriques sont alors tracées après un temps suffisant pour avoir un régime de fonctionnement permanent. Pour préserver l'homogénéité de la solution, les électrodes fonctionnent en mode cathodique et anodique alterné.

Pour satisfaire à une bonne reproductibilité des résultats, il est nécessaire de conserver au mieux les mêmes conditions opératoires. Ceci concerne l'état de la surface des électrodes, la température de fonctionnement, les concentrations des solutions, le positionnement des électrodes sur le plan de travail, le potentiel électrique appliqué entre les électrodes et le temps d'acquisition.

III.3.3 Montage potentiostatique : Mesures des courants limites

Le montage potentiostatique pour les mesures du courant limite est présenté sur la *figure 3.6*. Il se compose d'un potentiostat *PGP 201 (TACUSSEL ELECTRONIQUE)* (1), et d'un ordinateur pour l'acquisition des données (2).

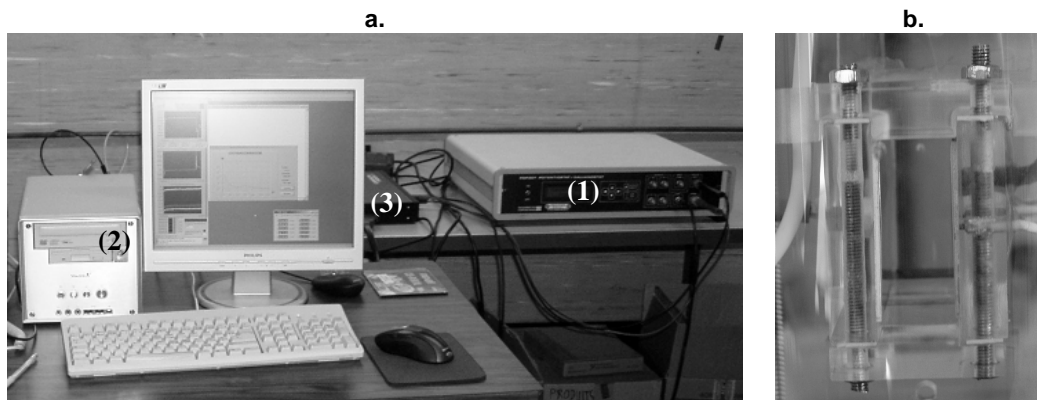


Figure. 3.6. Montage potentiostatique pour les mesures des courants limites.

Dans la cellule expérimentale, *figure 3.6b*, le nombre d'entrées et de sorties est plus élevé que dans le cas habituel. Ce nombre est limité à trois pour le potentiostat (*PGP 201*). Pour augmenter cette capacité il a été nécessaire de concevoir une boîte d'instrumentation et de modulation du signal (*figure 3.6a (3)*) donnant par ailleurs plus de précisions sur les résultats.

L'ordinateur utilisé pour enregistrer et traiter les résultats est équipé du logiciel qui pilote le fonctionnement du potentiostat, ainsi que d'un logiciel spécialisé (Labview®) pour le traitement et l'acquisition des données.

III.4. Vélocimétrie ultrasonore à effet Doppler

III.4.1 Principe de la mesure

Cette technique permet de mesurer directement la projection de la vitesse sur la direction du faisceau. Si les conditions de pénétration du faisceau sont bien satisfaites la méthode donne le profil vitesse dans l'axe d'émission. Elle nécessite des particules en suspension dans la solution, suffisamment petites pour qu'elles suivent l'écoulement avec un glissement minimal. Ces particules réfléchissent un écho lorsqu'elles reçoivent le faisceau incident. L'analyse des échos permet de déterminer à la fois la localisation et la vitesse de la particule. Les particules utilisées comme récepteur d'ultrason sont des particules d'amidon qui sont disponibles dans le commerce (*ACROS ORGANICS*).

Les mesures sont réalisées de manière automatique par un émetteur/récepteur d'ultrasons (*DOP1000* de *SIGNAL PROCESSING*), *figure 3.7a*. Les sondes sont également disponibles dans le commerce. Ce sont des sondes miniatures de 8mm de diamètre émettant un faisceau d'ultra son de 5mm de diamètre qui s'élargit avec un angle égal à 2,3°. La dimension relativement réduite des sondes permet leur introduction dans l'espace confiné disponible, *figure 3.7b et c*

III.4.2 Réalisation expérimentale

De bonnes performances ne peuvent être obtenues qu'avec de bonnes précautions opératoires. Ces précautions portent notamment sur le contrôle du plan de contact entre la sonde et la paroi du cylindre (*figure 3.7b et c*). Cette contrainte a nécessité la conception et la réalisation d'un porte sonde permettant, de positionner ce plan et donc de bien appréhender la direction du faisceau *figure 3.7b et c*. Pour éviter les échos parasites à la traversée de la paroi, il est également nécessaire que celle-ci ait une vitesse de propagation du son aussi proche que possible de celle du milieu fluide dans lequel sont opérées les mesures. Le couple plexiglas-eau satisfait à ces propriétés. Un gel qui permet d'assurer le transfert ultrasonore entre la sonde et la paroi (cylindre, visible sur la *figure 3.7c*) est indispensable.

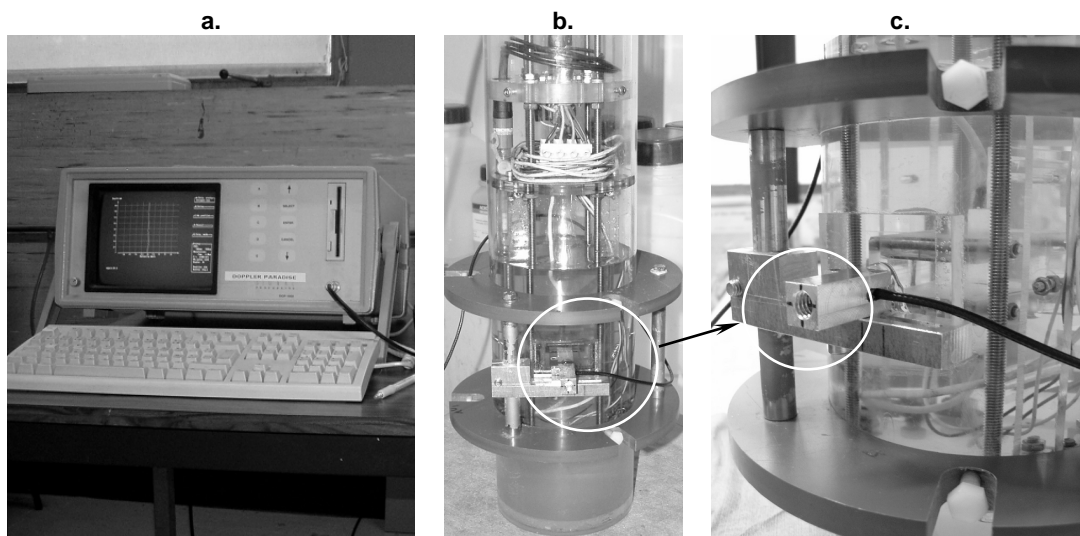


Figure 3.7. a). Vue de l'anémomètre à ultrason, b). et c). Cellule avec le porte sonde

L'un des paramètres les plus importants dans la vélocimétrie est la PRF (Pulse Repetition Frequency). Ce paramètre exprime le temps entre deux émissions d'ultrasons, il conditionne la profondeur maximale mesurable, il est exprimé en μs . L'appareil est capable de produire différentes PRF, et de mesurer ainsi à différentes profondeurs. Pour éviter le parasitage des signaux de retour, il est donc nécessaire de vérifier que le PRF soit inférieur au temps nécessaire à l'ultrason pour faire un aller-retour.

La *figure 3.8*, présente un schéma simplifié du montage du porte sonde sur la cellule expérimentale.

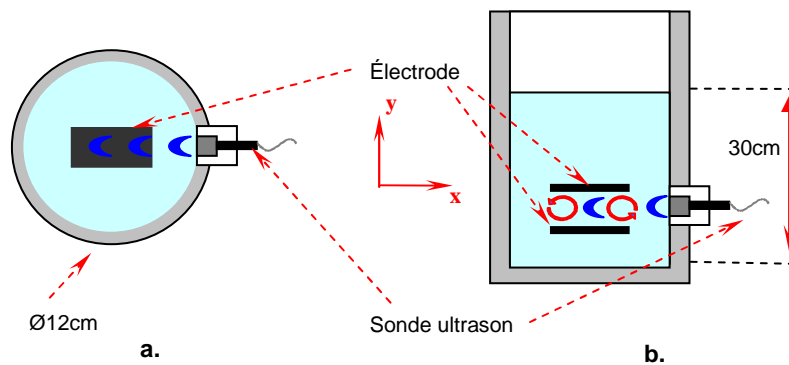


Figure 3.8. Montage de la sonde à ultrason pour les mesures des profils de vitesse

La partie gauche (*figure 3.8a*) est une vue du dessus et la partie à droite une vue de face (*figure 3.8b*). L'axe de tir de la sonde est perpendiculaire à la section droite du canal, avec la possibilité de translation dans les deux directions du plan de travail (Oy , et Oz).

Cette méthode a été utilisée pour la première fois à notre connaissance sous champs magnétiques intenses ce qui n'a finalement pas posé de problème particulier. Par ailleurs, la mise en œuvre a été réalisée à température ambiante et sur des solutions électrolytiques diluées. Dans ces conditions la solution a des propriétés physiques très voisines de celles de l'eau

Chapitre IV

RESULTATS ET INTERPRETATIONS : CAS DU FERRI FERROCYANURE.

IV.1 Transfert de matière sous champ sans dépôt électrochimique

Le couple Ferri ferrocyanure $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ est fréquemment utilisé pour plusieurs raisons. Les plus importantes sont la non altération de la surface des électrodes, du fait qu'il n'y a pas d'électrodéposition de matière, et la rapidité de la réaction électrochimique qui caractérise le couple.

IV.1.1 Solution électrolytique : Ferri ferrocyanure en présence de K_2SO_4 en excès

La solution contient en outre du sulfate de potassium (K_2SO_4) comme électrolyte support. La composition ionique de la solution électrochimique est présentée dans le tableau suivant :

Tableau 4.1. Composition de la solution électrolytique Ferri ferrocyanure (plus le H ₂ O)	
$K_3Fe(CN)_6$	$\longrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + 3K^+$
$K_4Fe(CN)_6$	$\longrightarrow Fe(CN)_6^{4-} + 4K^+$
K_2SO_4	$\longrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$
Réaction électrochimique (réversible) :	
$Fe(CN)_6^{3-} + e^-$	$\longleftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$
Concentrations : [Mol/L]	
$K_3Fe(CN)_6$: 0,050
$K_4Fe(CN)_6$: 0,057
K_2SO_4	: 0,500

Comme le montre ce *tableau 4.1*, la réaction électrochimique qui se produit aux interfaces peut se faire dans les deux directions. Elle est fonction du mode opératoire de l'électrode de travail (*i.e.*, cathodique ou anodique). De plus, le bain est défini par ses propriétés physiques.

Mesurées avec l'aide d'une électrode tournante, le coefficient de diffusion du ferricyanure $Fe(CN)_6^{3-}$ correspondant à D_1 égal à $(5,47.10^{-10} m^2.s^{-1})$ et celle du Ferrocyanure $Fe(CN)_6^{4-}$ à un coefficient de diffusion D_2 égal à $(4,99.10^{-10} m^2.s^{-1})$. Les électrodes utilisées avec cette solution sont généralement en platine. Malgré cela il est préférable de vérifier l'état de surface des électrodes après chaque expérience.

Les espèces non électro-actives en excès, conditionnent la conductivité électrique de la solution. La détermination de cette conductivité a été effectuée à l'aide d'une électrode tournante de $0,1cm$ de diamètre utilisée avec la même solution du *tableau 4.1*. La valeur obtenue est égale à $10,1 \Omega^{-1}.m^{-1}$.

IV.1.2 Expériences réalisées

Les travaux expérimentaux effectués sont particulièrement dédiés à l'évolution des courants limites en fonction du champ magnétique. Dans ce chapitre et pour toutes les expériences réalisées, les électrodes ont été placées en position horizontale (*figure 4.1*). Ainsi les courbes chronoampérométries ont été paramétrées en fonction de l'intensité du champ magnétique B .

Deux types de cellules ont été étudiés :

- Cellule ouverte aux deux extrémités : sous forme d'un canal avec des bords d'attaque *figure 4.1a*,
- Cellule fermée aux deux extrémités: cavité fermée aux bords des électrodes par des parois isolantes, *figure 4.1b*.

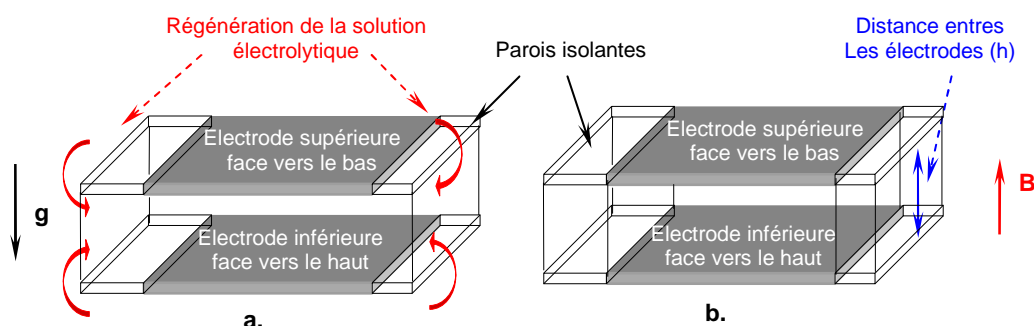


Figure. 4.1. Configuration des électrodes (électrodes de travail supérieure face vers le bas ou inférieure face vers le haut) pour les deux cas : **a).** Canal (ouvert aux bords), **b).** Cavité fermée.

D'autres paramètres ont également été modifiés : Le mode de fonctionnement de l'électrode de travail : inférieure face vers le haut ou supérieure face vers le bas, ainsi que la géométrie de la cellule soit la distance entre les deux électrodes (h).

Les courbes intensité/potentiel (Voltampérométrie) ont été effectuées pour chaque cas. Les résultats ont été utilisés ensuite pour mener des expériences à des valeurs choisies du potentiel (*i.e.*, mode cathodique ou anodique) correspondant à la limite diffusionnelle. Après chaque série d'expériences, une vérification de la valeur du courant limite du couple redox utilisé a été réalisée à champ nul.

Les résultats sont présentés après avoir effectué une moyenne temporelle. Pour vérifier leurs reproductibilités, plusieurs tests ont été réalisés. Des corrélations empiriques ont été obtenues entre la densité du courant limite (*i.e.* taux de transfert de matière) et le champ B .

Ces relations sont établies dans l'objectif de quantifier l'effet des convections MHD et PMHD sur le transfert de matière dans les procédés électrochimiques.

IV.2 Transfert de matière en fonction du champ : cas du canal

Les premiers résultats sont relatifs à l'électrode de travail. Ils correspondent à une moyenne temporelle. Ils ne renseignent donc que sur le transfert moyen. Selon les valeurs des paramètres et pour la configuration électrodes horizontales plusieurs cas sont envisagés.

IV.2.1 Distance inter électrodes $h=1mm$ ($Ra \approx 10^7$)

Les tracés intensité/potentiel pour les deux configurations, *i.e.*, ET supérieure face vers le bas ou inférieure face vers le haut, sont présentés dans la figure ci-dessous.

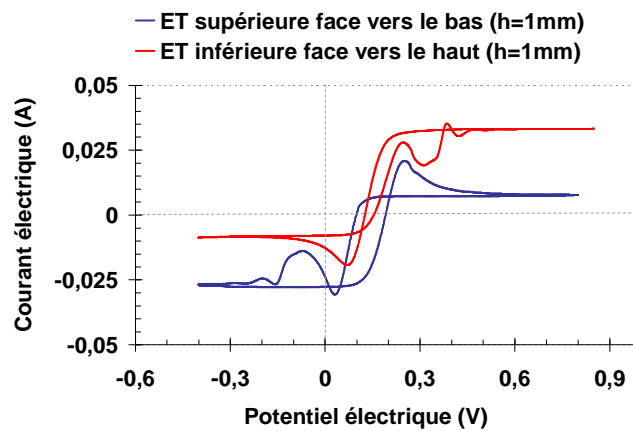


Figure. 4.2. Courbes intensité potentielle, électrodes horizontales distantes de $1mm$ pour les deux configurations : électrode de travail supérieure face vers le bas et inférieure face vers le haut

Conformément aux indications fournies par ces courbes, les valeurs de potentiel aux paliers de diffusion doivent être telles que la réaction électrochimique s'accompagne le moins possible d'un dégagement gazeux. Avec cette condition, les observations donnent des valeurs respectivement de $700mV$ pour le mode anodique et de $-300mV$ pour le mode cathodique. (vs. $Ag/AgCl$).

a). Electrode de travail inférieure face vers le haut ($h=1mm$)

Dans ce cas, l'électrode de travail est positionnée dans la paroi inférieure du canal (*figure 4.1a*). Les mesures sont effectuées pour les deux modes de travail. La *figure 4.3a* présente les Courbes chronoampérométriques en mode anodique pour plusieurs valeurs de champ magnétique. Et la *figure 4.3.b*, correspond à l'évolution du courant limite en fonction de B .

Chaque point, est obtenu en faisant une moyenne sur la partie stable de chaque courbe chronoampérométrique (*figure 4.3a*). La *figure 4.4*, correspond à la même configuration, alors que l'ET est en mode cathodique. Les mêmes présentations et méthodes sont utilisées pour tous les cas qui suivent.

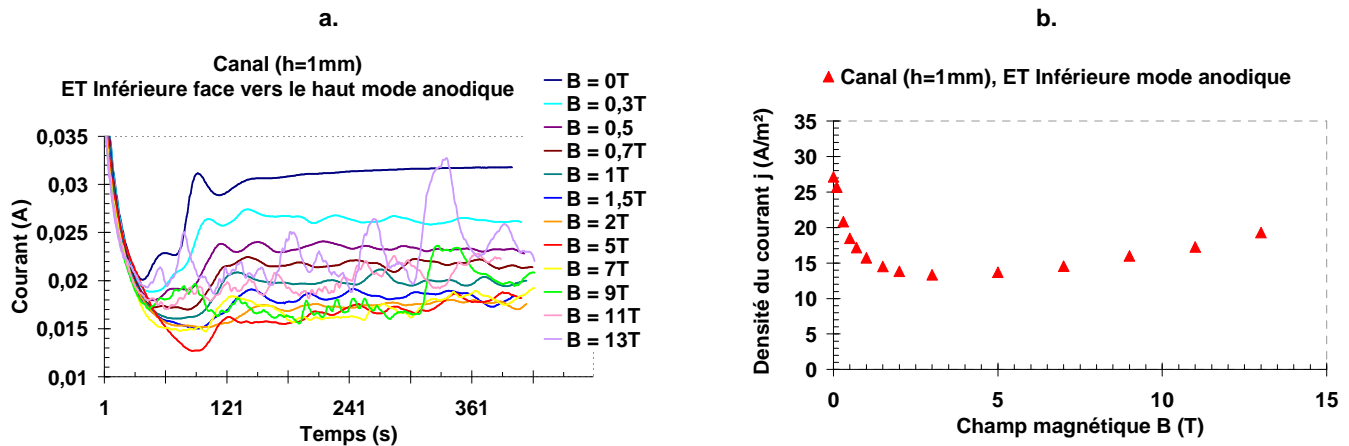


Figure. 4.3. Configuration horizontale $h=1\text{mm}$, électrode de travail inférieure face vers le haut mode anodique. **a).** Courant limite pour plusieurs valeurs de champ magnétique, **b).** Densité de courant limite moyenne en fonction du champ.

Il est clair que l'amplitude des fluctuations du courant limite augmente avec l'intensité du champ magnétique (*figure 4.3a*). La solution est mise en mouvement du fait d'une part des variations de densité volumique et d'autre part de l'influence des forces d'origine magnétique.

La présence des forces magnétiques et des effets de bord (action possible des forces électromagnétiques) explique les variations enregistrées. Au-delà de la valeur de $B=5\text{T}$, la fréquence et l'amplitude de ces fluctuations ne sont plus régulières. Cette irrégularité pourrait être liée au caractère turbulent des écoulements générés. L'allure de la courbe représentant les variations du courant moyen, *figure 4.3b*, s'explique aisément. Les mouvements des deux champs de force résultant pour l'un du gradient de densité volumique et pour l'autre des effets magnétiques ont tendance à s'annuler. Il apparaît donc un minimum entre $B=0$ et 5T qui correspond à l'annulation des forces de gravité ce qui réduit le courant limite de convection. Après 5T , les forces générées par le champ B dominent ce qui contribue à augmenter les densités de courant limite.

Pour le mode cathodique, *figure 4.4*, les forces de pesanteur sont en situation stable du fait que la solution est plus dense au voisinage de l'électrode inférieure. Cet effet est bien visible dans les courbes chronoampérométriques, en effet, les fluctuations de courant observées sont beaucoup plus faibles pour les mêmes valeurs du champ B , (*cf. figure 4.3a*).

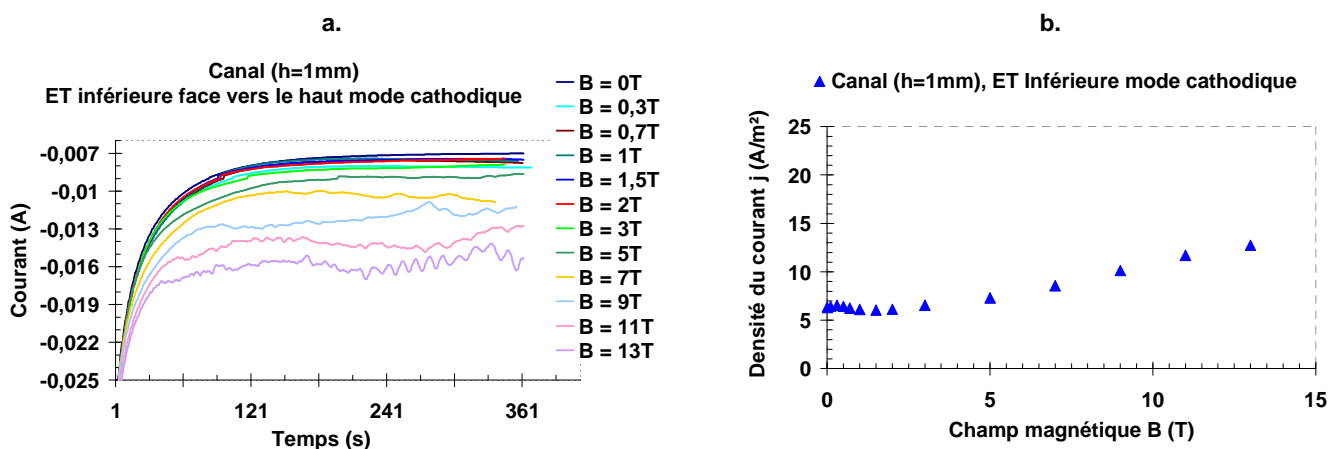


Figure. 4.4. Configuration horizontale $h=1\text{mm}$, électrode de travail inférieure face vers le haut mode cathodique. **a).** Courant limite pour plusieurs valeurs de champ magnétique, **b).** Densité de courant limite moyenne en fonction du champ.

Par ailleurs, les courants limites ne présentent pas de minimum bien marqué et restent quasiment constants jusqu'à la valeur $B=3T$ *figure 4.4b*. L'accroissement du courant lorsque le champ augmente pourrait s'expliquer par l'effet des forces de pression résultant de l'action des forces magnétiques et aux effets de bord (d'origine MHD). Puisque le canal est ouvert aux deux extrémités. Ces écoulements contrôlent en fait le transfert de matière et donc la densité de courant limite. C'est le même phénomène retardé qui se manifeste dans la situation précédente.

L'influence des effets de bords peut se manifester de plusieurs manières. Tout d'abord, comme il vient d'être signalé, sous l'effet des surpressions intérieures à la cellule, des écoulements peuvent être générés qui se bouclent à l'extérieur de la cellule. Ensuite les lignes de courant électrique peuvent également se refermer à l'extérieur de la cellule. Dans ces conditions ces lignes de courant, qui ne sont plus parallèles au champ magnétique, donnent naissance à des forces de Lorentz qui créent aussi des écoulements parasites. Enfin d'autres facteurs plus difficiles à quantifier concernent des défauts d'alignement de l'expérience avec le champ magnétique susceptibles d'engendrer aussi des forces Lorentz et/ou paramagnétique.

b). Electrode de travail supérieure face vers le bas ($h=1mm$)

Les mêmes expériences ont été réalisées ; avec l'électrode de travail étant cette fois l'électrode supérieure. Des constatations identiques peuvent être faites au niveau des enregistrements chronoampérométriques. Les moyennes des densités du courant limite des deux modes de fonctionnement de l'électrode, anodique et cathodique sont présentées sur les figures suivantes :

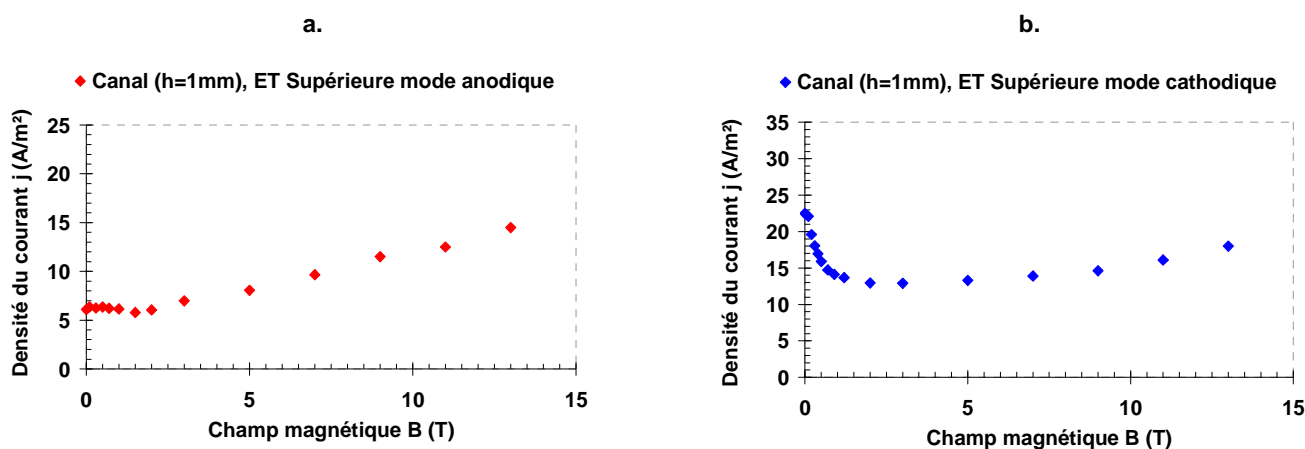


Figure. 4.5. Configuration horizontale $h = 1mm$, électrode de travail supérieure face vers le bas.
a) et b). Densité de courant limite moyenne en fonction du champ magnétique pour les modes anodique et cathodique.

Il apparaît que quelle que soit la configuration, électrode de travail inférieure ou supérieure, c'est l'orientation relative des forces (de pesanteur et magnétique) qui gère l'évolution du courant limite en fonction du champ magnétique ce qui traduit l'analogie des résultats pour les deux espèces électro-actives (*figures 4.3b, 4.4b et 4.5*).

c). Analyse des résultats

L'objectif est d'identifier la corrélation qui lie le transfert de matière (*i.e.*, densité du courant) et le champ magnétique (B). Pour cela, les courbes représentant les courants limites

en fonction de B pour les deux configurations sont présentées en échelle logarithmique *figure 3.6*.

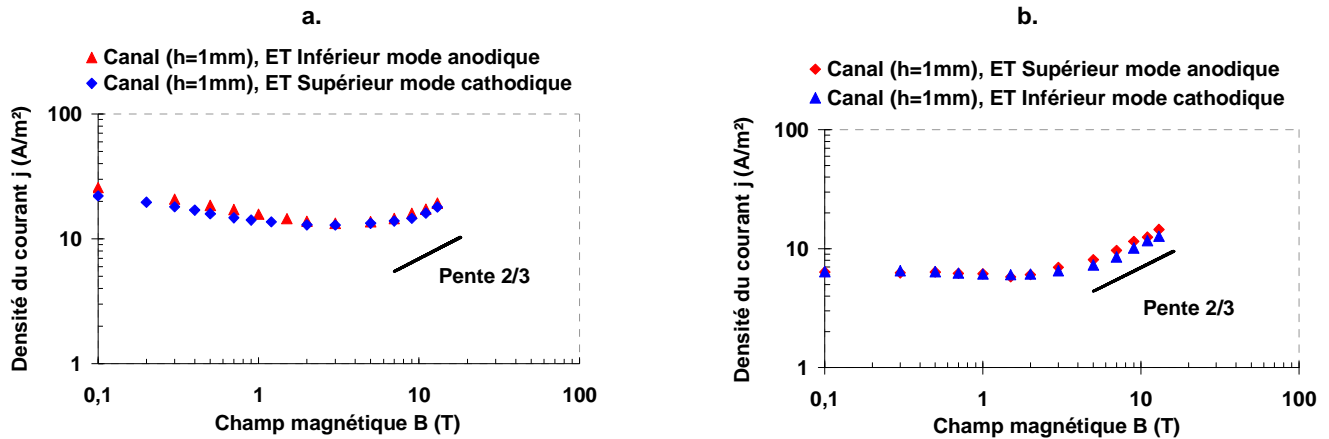


Figure. 4.6. Courbes logarithmiques représentant l'évolution du courant limite en fonction du champ magnétique pour toutes les configurations pour des électrodes horizontales $h=1mm$.

Il est remarquable que les résultats soient tout à fait concordants. Il semble que pour le cas où l'électrode supérieure est en mode cathodique ou dans une situation équivalente, inférieure en mode anodique (*figure 4.6a*), l'évolution du courant limite soit en $B^{2/3}$ bien que la définition de cette loi porte sur moins qu'une décade dans la limite des expériences réalisées. Pour les configurations inverses l'évolution de la densité du courant semble être également en $B^{2/3}$ (*figure 4.6b*). Cependant la valeur de champ correspondant au début de la croissance est égale à $7T$ pour le premier cas et $5T$ pour le deuxième.

Les résultats peuvent s'interpréter de la manière suivante : lorsque les forces magnétiques sont opposées aux forces de pesanteur, c'est le cas en mode anodique (l'électrode de travail inférieure mode cathodique ou supérieure mode anodique), dans les premières phases de croissance du champ, les forces magnétiques affaiblissent l'action de la pesanteur ce qui se traduit par une décroissance du champ de vitesse et donc un déclin du transfert de matière. Lorsque le champ dépasse une valeur critique les forces magnétiques sont dominantes et l'évolution devient analogue quelle que soit la nature de fonctionnement des électrodes (cathodique ou anodique). Il semble vraisemblable que pour des champs très forts l'effet de la pesanteur soit complètement masqué ce qui conduirait à une loi d'évolution du courant limite indépendante de l'orientation respective des forces.

Par ailleurs il apparaît que les fluctuations de la densité de courant et donc probablement de l'écoulement sont plus fortes lorsque les forces magnétiques sont opposées aux forces de pesanteur. Ceci pourrait s'expliquer précisément par le fait que deux phénomènes s'opposent ce qui génère des possibilités d'inversion et donc d'instabilité. Dans ce cas la hauteur du canal est très faible devant sa longueur et ne permet pas aux effets de bout d'avoir trop d'importance sur l'évolution des phénomènes.

IV.2.2 Canal de hauteur $h=10mm$, électrode de travail supérieure

Dans ces conditions le nombre de Rayleigh est augmenté de $Ra_{1mm}=10^7$ à $Ra_{10mm}=10^{10}$. Le cas investi correspondant à l'électrode supérieure face active vers le bas. Les mêmes mesures de courants limites pour les deux modes de travail ont été effectuées. Celles du mode

cathodique sont représentées sur la *figure 4.7* tandis que celles du mode anodique sont représentées sur la *figure 4.8*.

a). Electrode de travail en mode cathodique

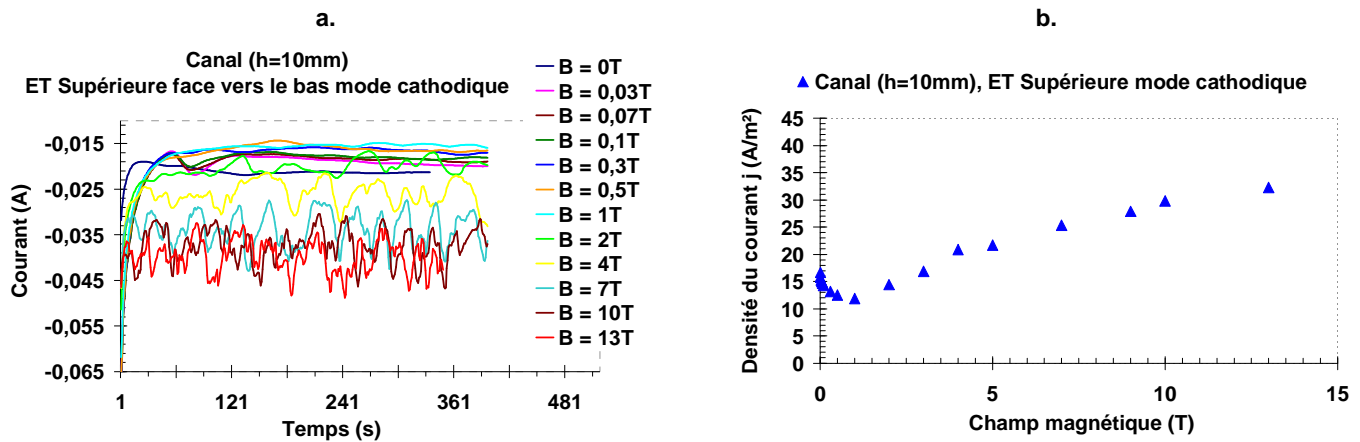


Figure. 4.7. Electrodes horizontales $h=10\text{mm}$, électrode de travail supérieure, mode cathodique.

a). Courant limite pour plusieurs valeurs de champ magnétique, b). Densité de courant limite moyenne en fonction du champ.

Les mêmes constatations générales peuvent être observées que dans le cas précédent, cependant les fluctuations des densités de courant limite sont plus grandes. Ceci résulte bien entendu du fait que l'écoulement a beaucoup plus de facilité à se développer. Ceci est également vrai pour l'amplitude des fluctuations qui paraissent également augmentées. Cependant l'effet stabilisant du champ dans sa première phase de croissance peut encore être observé. En mode cathodique, entre 0 et 1T, les forces volumiques, gravitaire et magnétique, ont tendance à se compenser. Au-delà de cette valeur, la convection magnétique commence à l'emporter.

b). Electrode de travail en mode anodique

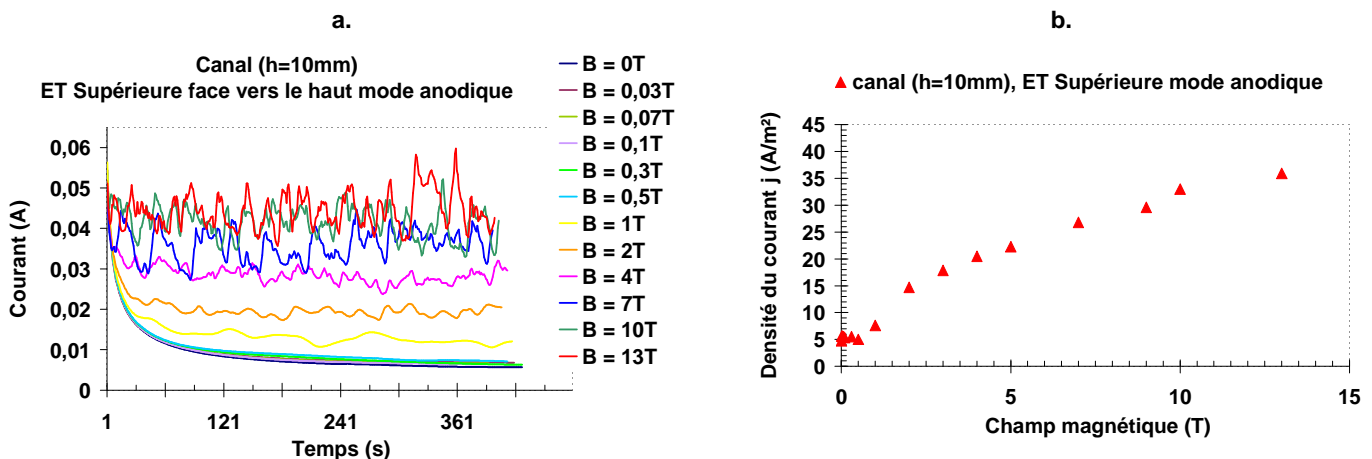


Figure. 4.8. Electrodes horizontales $h=10\text{mm}$, électrode de travail supérieure, mode anodique.

a). Courant limite pour plusieurs valeurs de champ magnétique, b). Densité de courant limite moyenne en fonction du champ.

En mode anodique il apparaît aussi comme dans le canal de faible hauteur, que la réduction de la densité de courant limite et donc probablement de l'intensité des écoulements n'est pas sensible pour les petits valeurs de champ. La plage de stabilité disparaît pratiquement et la croissance du courant est manifeste même aux champs faibles. La valeur initiale de la densité

de courant pour $B=0T$ semble identique à celle observée pour le canal précédent ce qui semble confirmer le caractère purement diffusif du transfert de matière.

c). Evolution du courant limite en fonction du champ magnétique

Les courbes ci-dessous représentent l'évolution de la densité de courant limite en fonction du champ magnétique B , en coordonnées logarithmiques. Les deux cas de fonctionnement de l'électrode de travail y sont comparés.

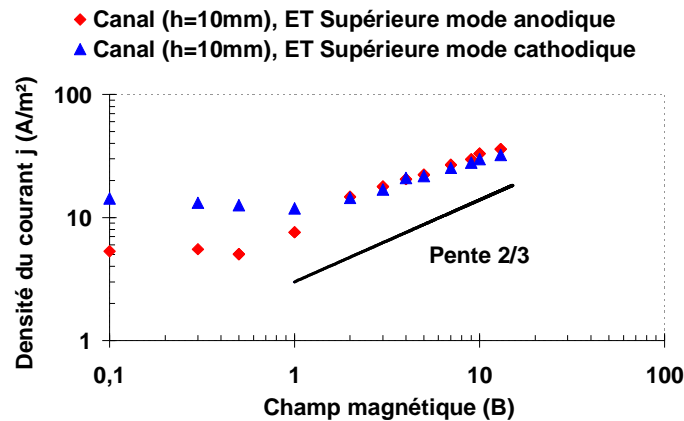


Figure. 4.9. Evolution du courant limite en fonction du champ magnétique pour les deux modes. Electrodes horizontales ($h=10mm$).

Dans cette configuration, caractérisée par une plus grande distance entre les électrodes, et où donc l'hydrodynamique de l'écoulement peut se développer plus aisément, la loi se manifeste sur une plus large zone. Il est clair que lorsque le champ magnétique est élevé, il contrôle totalement les processus. Cela confirme aussi l'interprétation déjà proposée, dans cette situation il est remarquable que pour les deux modes anodiques et cathodiques, la densité du courant évolue suivant une loi proche de $B^{2/3}$. cette évolution est entre $B^{1/2}$ cas purement contrôlé par la force de Lorentz et $B^{2/3}$ purement contrôlé par les forces paramagnétiques. Cependant cette évolution débute pour des valeurs de B plus faibles que celles observées pour le petit canal.

IV.2.3 Canal de hauteur $h=25mm$

Avec $h=25mm$ le nombre de Rayleigh est porté à $Ra \approx 10^{11}$. L'électrode de travail est positionnée sur la paroi inférieure face vers le haut, cette disposition qui peut être contestée a été adoptée en raison du fait que la disponibilité des infrastructures du *LCMI* est limitée dans le temps. Ainsi ce choix permet d'analyser un maximum de configurations.

a). Résultats pour les deux modes anodiques et cathodiques

Les résultats sont représentés sur la *figure 4.10*. Il semble que les fluctuations soient de plus faible fréquence que celles observées dans le canal de $10mm$. Ceci est cohérent s'il est admis que des tourbillons de plus grandes tailles sont susceptibles de se développer dans ce canal.

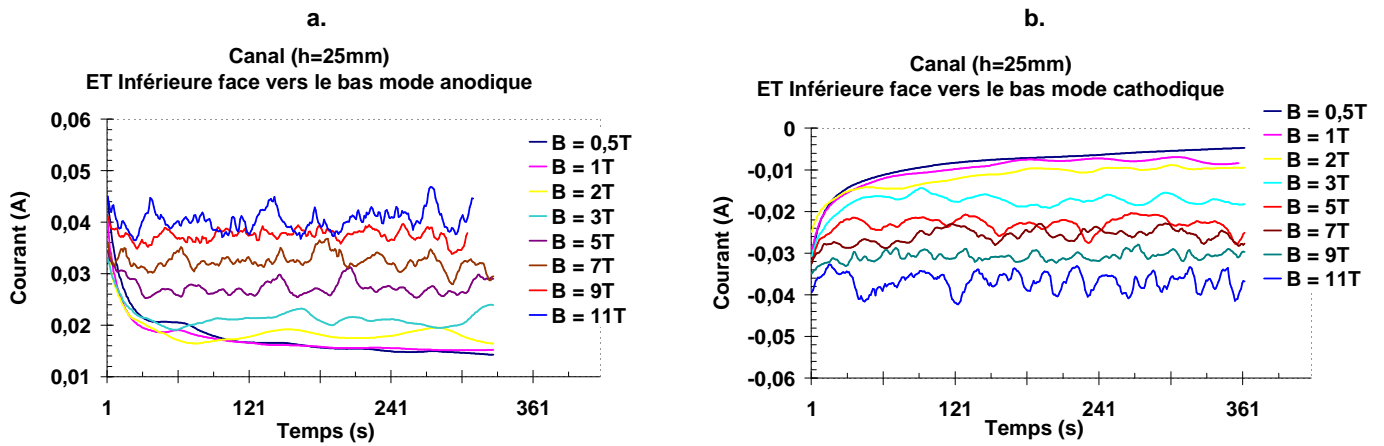


Figure. 4.10. Courant limite pour plusieurs valeurs de champ magnétique, électrode de travail inférieure, $h=25\text{mm}$, a). Mode anodique, b). Mode cathodique.

Pour les fortes valeurs du champ, les évolutions du courant en fonction de B semblent voisines de celles observées précédemment et totalement confondues quel que soit le mode de fonctionnement de l'électrode. Pour les petits champs les résultats se rapprochent beaucoup pour les deux modes de fonctionnement en raison du fait que la stabilité de la configuration en mode purement diffusif devient beaucoup plus aléatoire. Ceci se confirme aussi par la valeur élevée de la densité de courant à champ nul en mode cathodique théoriquement plus stable.

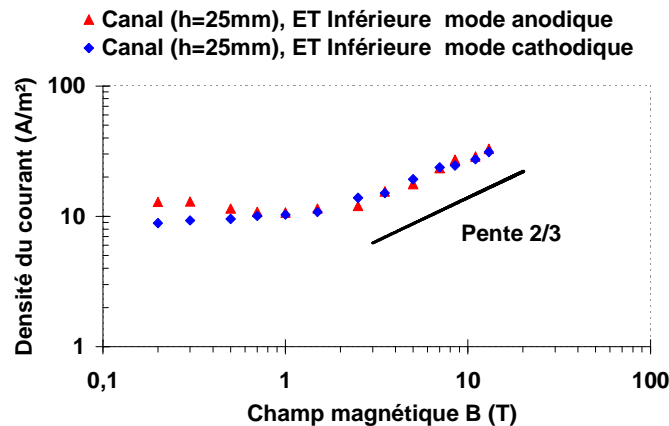


Figure. 4.11 : Configuration horizontale $h=25\text{mm}$, électrode de travail inférieure, mode cathodique et anodique

Cette situation est difficile à analyser puisque la distance inter électrodes étant très importante, l'écoulement et les lignes de courant électrique peuvent se boucler largement à l'extérieur de la cellule. Les forces de Lorentz peuvent donc se manifester d'une manière forte ce qui perturbe l'analyse phénoménologique basée sur le seul effet des forces magnétiques. D'où la loi qui résulte de l'évolution de la densité de courant en fonction de champ magnétique est entre $B^{1/2}$ et $B^{2/3}$.

IV.3 Cavité fermée sous champ, électrodes horizontales ($h=10\text{mm}$)

Pour s'affranchir de ces effets de bout, le canal a été fermé à ses deux extrémités justes aux bords des électrodes. Afin d'imposer les conditions hydrodynamiques et notamment d'assurer la mise en charge de la partie active de la cellule, des orifices circulaires de 4mm de diamètre

ont été percés au centre des parois obturant le canal. Cela permet également d'éviter l'appauvrissement de la solution. Cette partie de l'étude a été réalisée avec le canal de 10mm .

IV.3.1 Electrode de travail en partie supérieure

De la même manière que dans les situations précédentes (canal non obstrué) les deux modes de fonctionnement, anodique et cathodique ont été analysés. Les résultats obtenus pour le mode anodique sont présentés sur la *figures.4.12* et cathodique sur la *figure 4.13*.

a). Mode anodique

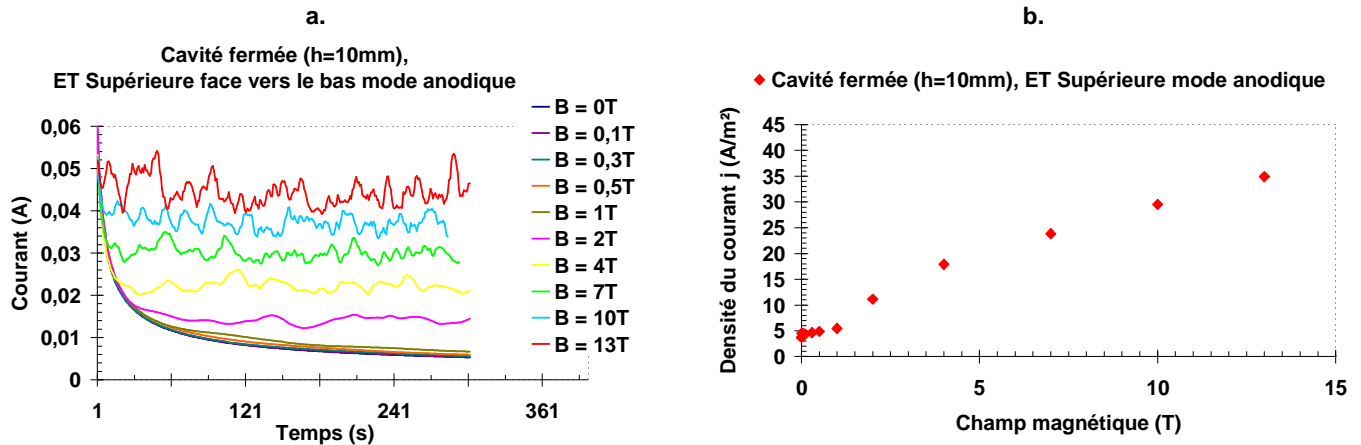


Figure. 4.12. Electrodes horizontales $h = 10\text{mm}$, électrode de travail supérieure, cavité fermée.

a). Courant limite pour plusieurs valeurs de champ magnétique, b). Densité de courant limite moyenne en fonction du champ.

Les parois d'extrémité gênent le développement de l'hydrodynamique interne. Par conséquent les fréquences et les amplitudes des fluctuations de densité du courant pour les deux modes sont plus faibles dans le cas présent. Par ailleurs, ces perturbations apparaissent pour des valeurs plus élevées du champ. En mode anodique, elles ne sont visibles qu'à partir d'une valeur de champ $B = 1\text{T}$ pour le canal fermé et $0,6\text{T}$ pour le canal ouvert.

b). Mode cathodique

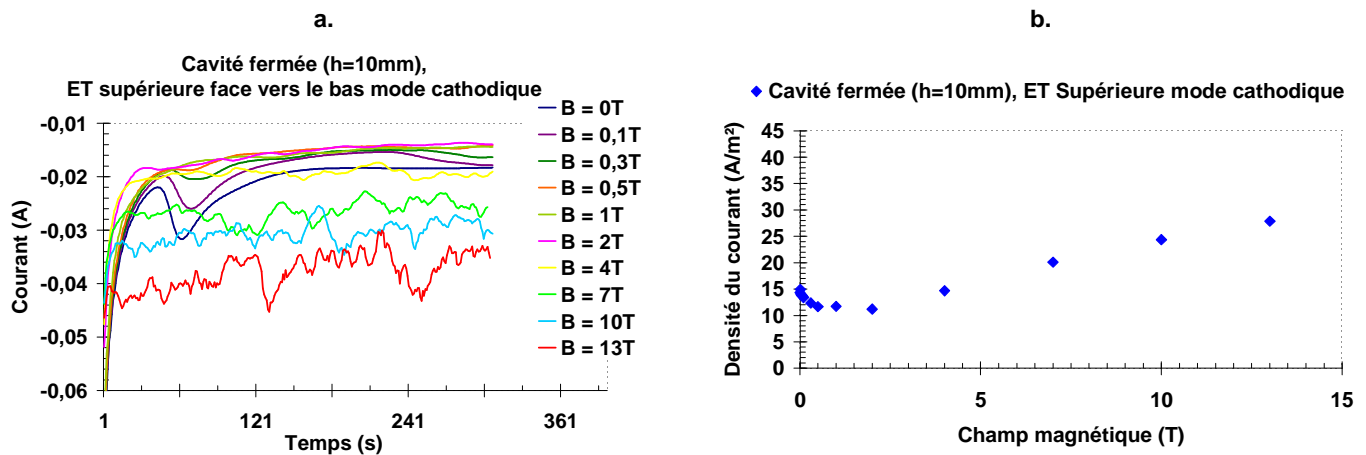


Figure. 4.13. Electrodes horizontales $h = 10\text{mm}$, électrode de travail supérieure, cavité fermée.

a). Courant limite pour plusieurs valeurs de champ magnétique, b). Densité de courant limite moyenne en fonction du champ.

La même interprétation peut être avancée pour les fréquences et les amplitudes des fluctuations de densité du courant. Dans ce cas également, ces perturbations apparaissent pour des valeurs plus élevées du champ que dans le cas précédent ($B=2T$ au lieu de $1T$). Cependant, ici apparaît également le caractère stabilisant des forces magnétiques qui s'opposent aux forces gravitaires pour les petites valeurs de champs.

IV.3.2 Comparaison entre cellule avec et sans effet de bord

Les courbes des densités de courant limite pour les deux cas canal ouvert et cavité fermée sont présentées sur un même graphique (*figure 4.14*).

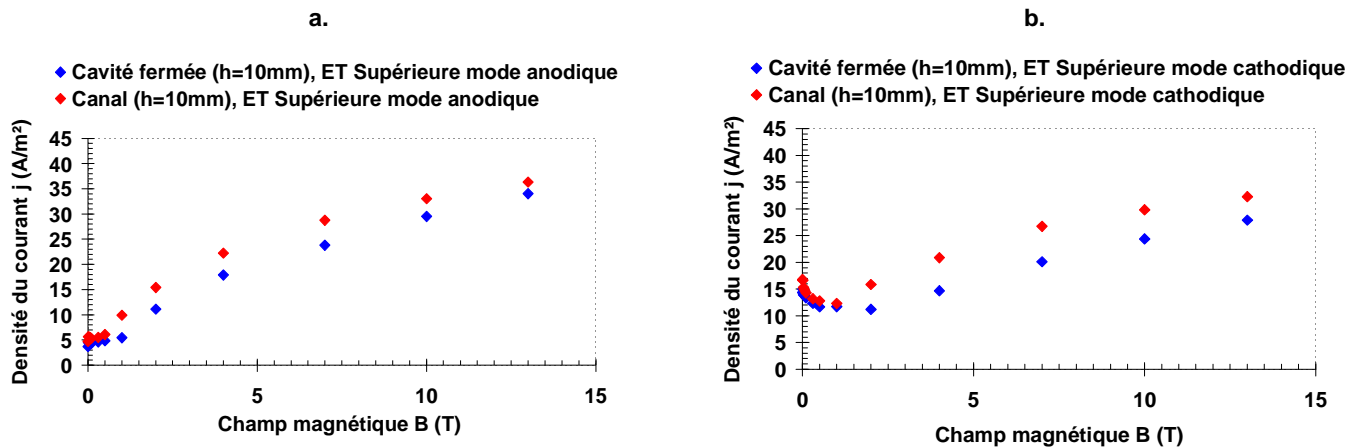


Figure 4.14. Comparaison entre les deux configurations cavité fermée et canal ouvert, mode anodique et cathodique. Electrode de travail supérieure face vers le bas $h=10mm$,

Les évolutions sont analogues, mais le courant limite, pour chaque valeur du champ B , est évidemment un peu plus intense dans le canal ouvert que celui obtenu dans le cas du canal fermé. Il est remarquable aussi que dans la cavité le courant commence à croître pour un champ B plus grand que dans la situation précédente.

Toutes ces observations peuvent évidemment s'expliquer du fait de la suppression, ou plutôt de l'atténuation des effets de bords qui gênent l'hydrodynamique d'une part et limitent beaucoup le développement de composantes du courant électrique perpendiculaire au champ d'autre part. Dans ces conditions, l'influence d'éventuelles forces de Lorentz est également limitée.

IV.3.3 Evolution du courant limite en fonction du champ pour la cavité fermée

Pour corréler les résultats obtenus pour cette configuration, la *figure 4.15* présente les relevés de la densité de courant limite en échelle logarithmique en fonction du champ magnétique.

Dans les deux modes étudiés, cette évolution est analogue à celle obtenue pour le canal ouvert. En comparant sur un même graphique les résultats pour les deux modes de fonctionnement de l'électrode, les mêmes interprétations déjà proposées peuvent être avancés. D'autre part, le mode anodique pour cette configuration d'électrode est plus stable aux faibles champs, la densité de courant étant contrôlée par de la diffusion pure.

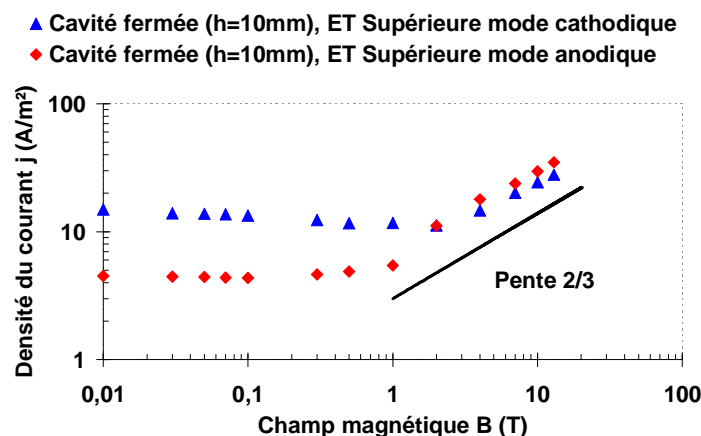


Figure. 4.15. Evolution du courant limite moyen en fonction du champ magnétique pour les deux modes. Cavité fermée avec électrodes horizontales $h=10mm$.

En mode cathodique une décroissance du courant à faible champ s'explique ici également par l'opposition des champs des forces gravitaire et magnétique. A champ fort, les forces magnétiques contrôlent totalement les phénomènes, une loi d'évolution en $B^{2/3}$ se dégage de manière plus nette que dans le cas du canal ouvert et ceci sur plus d'une décade notamment dans le cas anodique.

IV.4 Mesures des profils de vitesse par anémométrie ultrason

Les mesures ont été réalisées pour le canal ouvert avec une distance inter-électrode $h=25mm$. La sonde à ultrasons a été placée face au canal, du côté où le bord d'attaque est le plus grand. L'emplacment au centre du canal n'exigeant pas une grande précision, il a été réalisé à l' cil nu.

En raison de défaillance technique du système d'acquisition il n'a pas été possible d'enregistrer les résultats obtenus sous des champs forts (jusqu'à $6T$ pour les mesures de vitesse) c'est la raison pour laquelle les profils enregistrés ne sont proposé que pour des champs n'excédant pas $0,8T$. De même, au delà d'une valeur égale à $0,3T$ il apparaît des oscillations des profils de vitesse qui deviennent rapidement importantes.

Le *DOP 1000* donne des valeurs moyennes des vitesses enregistrées. Plus la valeur est faible plus l'exactitude des résultats est moindre. Les vitesses obtenues dans la gamme de champ proposé dans ce chapitre sont de l'ordre de $5mm/s$. Cependant la bonne reproductibilité des résultats semble indiquer que les profils sont bien représentés au moins en ordre de grandeur. Les résultats obtenus confirment la présence d'instabilité.

Dans les figures (4.16, 17, 18 et 19) présentant les profils de vitesses les distances sont compt es à partir du bord du récipient cylindrique qui contient la solution.

a). Canal horizontal, électrode de travail inférieure en mode anodique $h=25mm$

En mode anodique les couches légères étant localisées sur l'électrode inférieure, la situation est normalement instable, lorsque le champ B est nul, une recirculation de la solution s'installe, due à la variation de la densité volumique facilitée par le rebouclage des lignes de courant à l'extérieur du canal.

Lorsque le champ B est imposé (entre les deux électrodes) les mouvements de recirculation deviennent plus visibles. Cette structure est aisément explicable puisque les forces paramagnétiques sont verticales et de même nature que celles générées par les variations de densité. Ceci explique que toute chose égale par ailleurs les écoulements apparaissent pour des faibles valeurs du champ B .

La situation est analogue à celle rencontrée en thermique associée aux instabilités de Rayleigh Bénard. Le nombre de Rayleigh est très supérieur à la valeur critique ($Ra \approx 10^{11} \gg Ra_c = 1789$). De plus la présence des forces magnétiques accentue le phénomène de recirculation. Pour bien l'illustrer, la sonde portée par l'axe Ox (axe positionné sur le plan central de la cellule *figure 3.22 et 23 cf. chapitre 2*) a été légèrement décalée vers le haut.

La *figure 4.16* montre la présence de deux rouleaux corotatifs à l'intérieur du canal. L'intensité de l'écoulement augmente avec celle du champ. Ces mouvements de recirculation sont grandement facilités par les effets de bord car l'absence de paroi d'extrémité permet à l'écoulement à se reboucler par l'extérieur en créant d'autres rouleaux. La vitesse la plus grande enregistrée est quasiment sous l'interface électrode/parois.

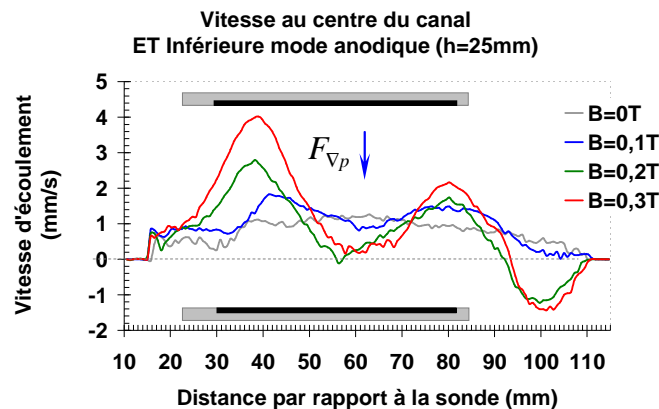


Figure 4.16. Régime de recirculation, mode anodique. Profils des vitesses moyennes le long du canal suivant l'axe Ox .

Le troisième rouleau qui apparaît du côté droit est totalement localisé à l'extérieur du canal (*figure 4.16*). Son origine pourrait s'expliquer par le fait que le bord de l'électrode est proche de l'extrémité du canal.

La méthode ne permet d'atteindre que la projection de la vitesse dans la direction du faisceau, c'est à dire essentiellement la vitesse axiale. Le fait d'avoir des forces paramagnétique et de Lorentz modifie le champ de vitesse et par la suite le champ de concentration. Des mouvements peuvent être dans le plan (Ox, Oy) comme dans le plan perpendiculaire (Oy, Oz) . Par ailleurs, la configuration (*i.e.* conception) de la cellule est clairement assez éloignée de celle permettant l'établissement des cellules classiques.

Quand la valeur du champ B dépasse $0,3T$, l'écoulement devient très fluctuant. Pour illustrer cette instabilité des mesures ont été réalisées sur trois instants et pour plusieurs valeurs du champ magnétique.

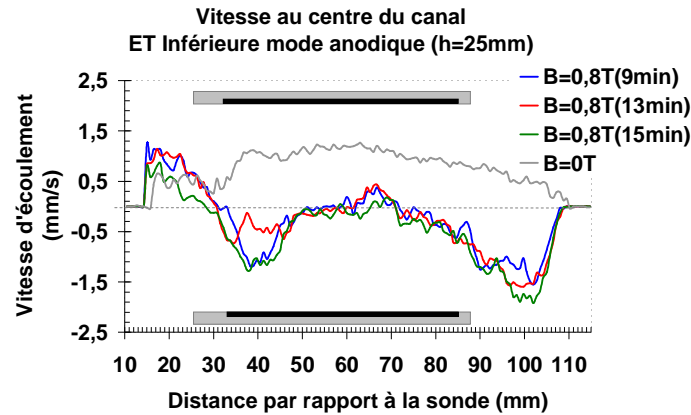


Figure 4.17. Régime de recirculation, mode anodique. Profils des vitesses moyennes pour trois instants (9, 13 et 15 min).

La *figure 4.17* montre les résultats obtenus pour $B=0,8T$ entre 9, 13 et 15 min de fonctionnement. Un étirement des deux rouleaux à l'intérieur du canal se manifeste, dû à l'augmentation de l'intensité des forces magnétiques.

b). Canal horizontal électrode de travail inférieure en mode cathodique $h=25mm$

Lorsque la cellule fonctionne en mode cathodique l'écoulement est plus stable puisque les couches lourdes sont localisées sur l'électrode inférieure. A champ nul, un écoulement axial de faible amplitude s'établit résultant sans doute des variations de densité non équilibrées par la solution extérieure au canal. Avec l'application du champ B , il est clair que les forces magnétiques tendent d'abord à réduire l'effet des forces de pesanteur ce qui se traduit pour des champs faibles et croissant par une diminution de l'intensité des écoulements bien visible sur la *figure 4.18*. Ceci explique d'ailleurs très bien les observations sur l'évolution de la densité de courant limite.

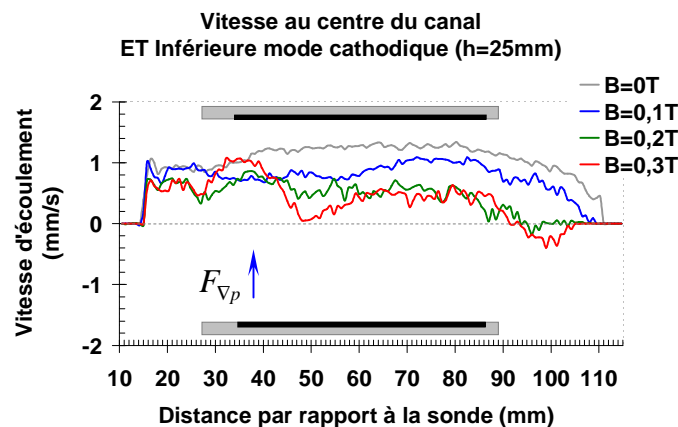


Figure 4.18. Régime de stratification, mode cathodique. Profils des vitesses moyennes le long du canal suivant l'axe Ox .

Lorsque le champ augmente au delà de $0,3T$, l'intensité de l'écoulement augmente et des fluctuations de mouvements de faible amplitude apparaissent, dues à l'accroissement des forces magnétiques. Pour illustrer cette déstabilisation avec la même présentation précédente trois mesures du profil de vitesse ont été réalisées pour la valeur de $B=0,8T$, à trois instants différent (*figure 4.19*)

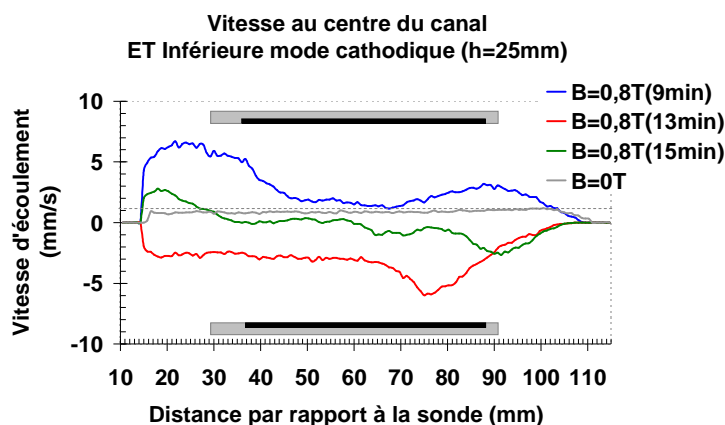


Figure 4.19. Régime de stratification, mode anodique. Profils des vitesses moyennes pour trois instants (9, 13 et 15 min).

Dans cette situation, en mode cathodique le régime est stable à champ nul ou modéré. Lorsque le champ devient plus fort les forces magnétiques dominant. La situation devient analogue au cas précédent pour des champs très forts qui contrôlent alors les phénomènes.

IV.5 Transfert de matière local mesuré par les microélectrodes

Parallèlement aux mesures de courant limite total, des mesures locales ont été réalisées par des micro-électrodes.

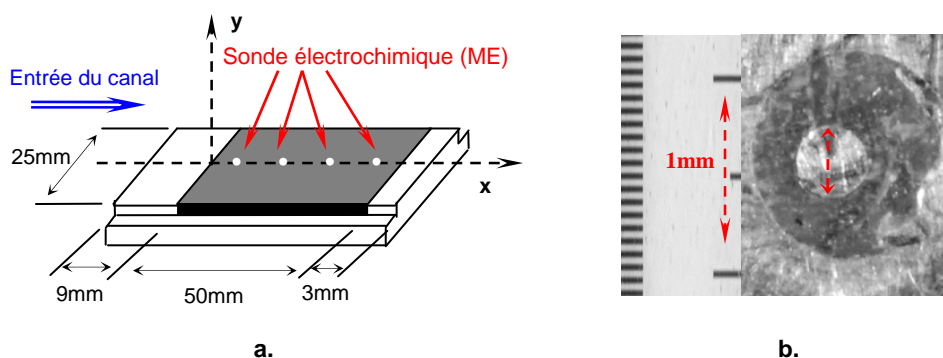


Figure 4.20. a). Paroi plus électrode de travail, b). Vue rapprochée d'une microélectrode (ME).

La figure 4.20a, présente un schéma de l'électrode de travail, et la figure 4.20b une des quatre micro-électrodes (ME) insérées dans l'électrode de travail.

Pour traiter les résultats obtenus par les sondes électrochimiques (ME) des mesures des surfaces actives de chaque sonde ont été réalisées. Deux méthodes ont été utilisées. La première est basée sur la visualisation numérique (figure 4.20b), et la deuxième sur la manipulation et le calcul fondé sur la loi de Cottrell avec une solution de Ferri-ferrocyanure (0,5mol/L). Les valeurs finales sont indiquées sur le tableau.4.2 avec la position de chaque ME le long de l'ET.

Tableau 4.2. Diamètre de chaque micro électrode, et sa position par rapport à l'entrée du canal cas d'électrode en platine.

Position de la microélectrode (sonde)	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4
Distance de la sonde par rapport à l'entrée du canal (mm)	3	18	32	47
Diamètre de la sonde (mm)	0,435	0,435	0,442	0,437

Pour avoir une idée, les résultats obtenus pour les courants limites locaux sont présentés sur les figures 4.21 et 4.22 pour le cas du canal ouvert avec $h=1\text{mm}$.

IV.5.1 Canal avec électrodes horizontales $h=1\text{mm}$

Les figures suivantes, présentent les courbes de chronoampérométrie dans les deux modes de fonctionnement et pour les quatre micro-électrodes. Ces courbes sont utilisées pour déterminer les profils de transfert de matière le long de l'électrode de travail.

Elles donnent des valeurs moyennes du courant local en quatre points sur l'axe de l'électrode le long du canal. Des moyennes sont effectuées pour chaque valeur du champ magnétique après stabilisation du régime dans les deux modes.

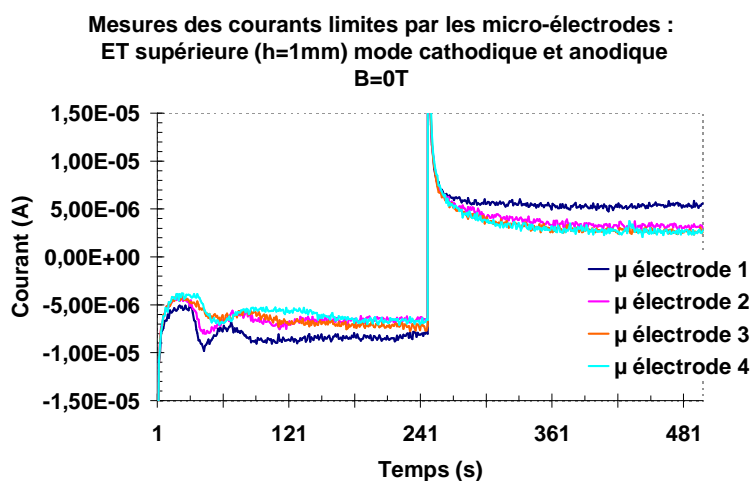


Figure 4.21. Chronoampérométries obtenues pour les quatre microélectrodes avec $B=0\text{T}$, mode cathodique puis anodique.

La courbe ci-dessus donne les mesures obtenues pour le couple redox Ferri-ferrocyanure correspondant aux paliers de diffusion des deux modes cathodique et anodique sans champ. La figure 4.22b montre que l'amplitude et la fréquence des fluctuations du courant deviennent plus élevées lorsque B augmente.

Les figures suivantes sont pour $B=5$ et 9T :

a). Cas avec $B=5\text{T}$

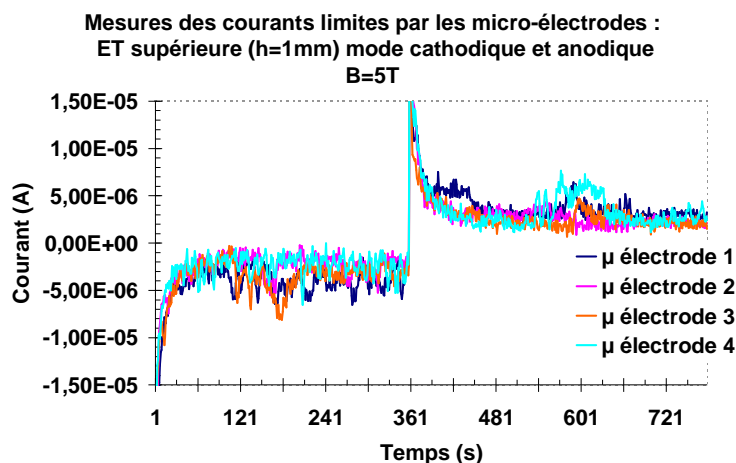


Figure 4.22.a. Chronoampérométries obtenues pour les quatre microélectrodes avec $B = 5T$, mode cathodique puis anodique.

b). Cas avec $B=9T$

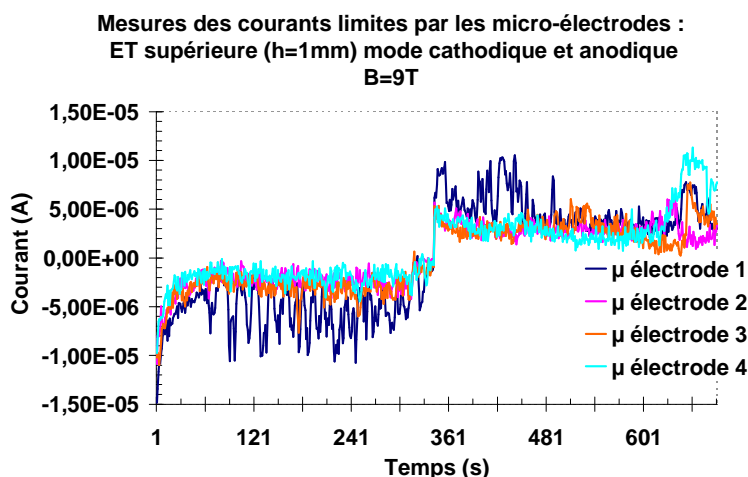


Figure 4.22.b. Chronoampérométries obtenues pour les quatre microélectrodes avec $B = 9T$, mode cathodique puis anodique.

Ces fluctuations ne semblent pas symétriques. Les courants sont liés au transfert de matière. Pour les fortes valeurs de B , l'écoulement devient plus agité et probablement turbulent. Cette agitation amène par intermittence des « bouffées » plus concentrées en espèces électro-actives près de l'électrode de travail d'où l'observation de ces fluctuations.

Les moyennes des courants obtenus pour chaque micro-électrode sont présentées à la figure 4.23. En général, l'évolution de la densité du courant pour chaque ME suit celle obtenue par l'ET. Ces courbes donnent la distribution du courant dans la cellule le long de l'électrode de travail. Les deux figures 4.23a et b (ET inférieure), montrent que la valeur de la densité de courant limite de la première micro électrode (μI) est la plus importante. En mode anodique plus instable un écoulement important est installé dans le canal à champ nul. Pour des valeurs modérées du champ les écoulements sont d'abord inhibés lorsque B augmente ce qui se traduit par une chute du courant limite. Dans une deuxième phase deux cellules semblent apparaître au voisinage des extrémités ce qui se traduit par un accroissement du courant limite en fonction du champ avec cependant une dissymétrie importante entre les tourbillons extrêmes. Globalement l'intégrale du courant sur la surface de l'électrode est plus

faible à $13T$ de ce qu'elle est à champ nul, ce qui est conforme à l'évolution globale du courant mentionnée dans les paragraphes précédents.

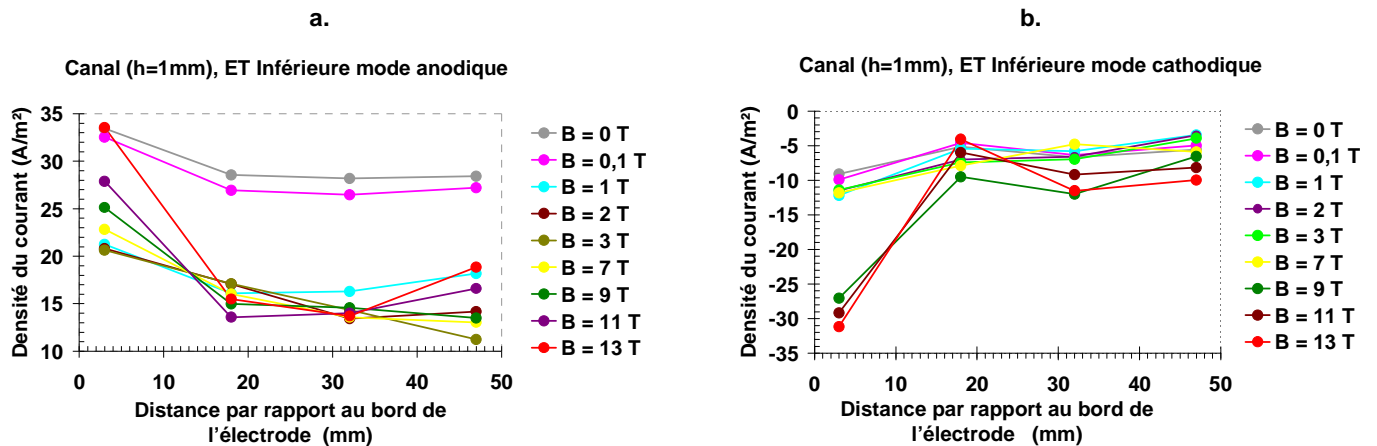


Figure 4.23. Evolution de la densité de courant limite moyenne pour chaque micro électrode en fonction du champ magnétique pour les deux modes. Electrode de travail inférieure face vers le haut.

En mode cathodique plus stable correspondant sans doute à un courant de type diffusif à champ nul, la densité de courant est quasiment croissante continument lorsque B augmente ce qui correspond à la génération d'écoulement croissant en intensité. Il semble apparaître la présence d'un rouleau à l'extrémité proche du bord d'attaque plus grand (côté droit dans les figures 4.23), ce qui ne semble pas être le cas à l'autre extrémité.

Le courant total augmente en conformité avec les observations mentionnées dans les paragraphes précédents. Ces observations sont fortement liées aux effets de bord. S'il n'en était pas ainsi, les valeurs des densités de courant des deux micro-électrodes d'extrémité seraient semblables. Mais dans la conception du canal, la distance entre la première micro-électrode et le bord d'attaque du canal est trois fois plus importante qu'entre la dernière micro-électrode et le bord de fuite (figure 4.20a). Cette différence est très élevée si elle est rapportée à la distance inter électrode qui est faible ($1mm$) dans le cas considéré. Cette différence introduit la dissymétrie observée.

IV.5.2 Canal avec électrodes horizontales $h=10mm$

Dans cette situation avec $h=10mm$, l'espace inter électrodes plus important donne plus de facilité à l'écoulement pour se développer. En régime anodique figure 4.24a, on constate alors une bonne symétrie des distributions sur les deux microélectrodes extrêmes pour des champs modérés même si l'intensité est légèrement plus forte sur la micro électrode $\mu 4$ assez proche du bord de fuite et permettant donc une formation plus aisée du rouleau.

Par ailleurs la densité de courant est continument croissante avec le champ ce qui n'était pas le cas pour le canal de plus faible distance inter électrodes. Pour les valeurs élevées de champ B de $7T$ jusqu'à $13T$, la densité du courant sur la micro électrode $\mu 4$ devient notablement plus importante que celle obtenue sur la micro électrode $\mu 1$.

En régime cathodique figure 4.24b, il est clair que la densité du courant varie relativement peu au centre de l'électrode de travail ($\mu 2,3$) alors que les valeurs des courants enregistrés sur les deux micros électrodes d'extrémités augmentent faisant apparaître deux rouleaux plus forts au voisinage de la micro électrode $\mu 1$.

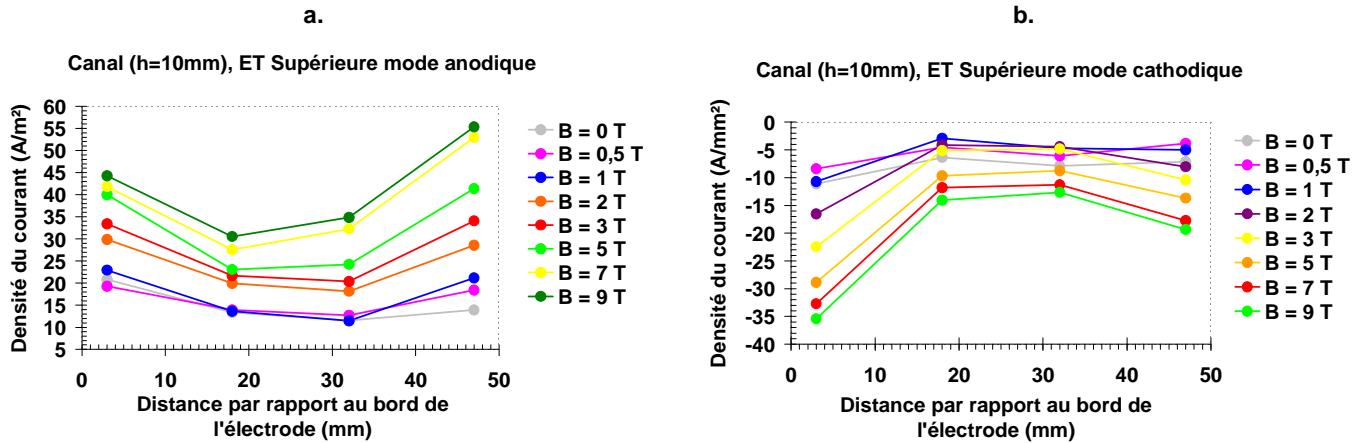


Figure 4.24. Evolution de la densité de courant limite moyenne pour chaque micro électrode en fonction du champ magnétique pour les deux modes. Electrode de travail supérieure face vers le bas.

IV.5.3 Cavité fermée avec électrodes horizontales $h=10mm$

L'électrode de travail est supérieure face vers le bas. Du fait de la réduction importante des effets de bords, les écoulements sont moins intenses que dans la configuration canal ouvert, les densités de courant sont donc globalement moins fortes. En régime anodique *figure 4.25a*, configuration la plus stable, les rouleaux d'extrémités croissent régulièrement avec le champ mais semblent d'intensité modérée.

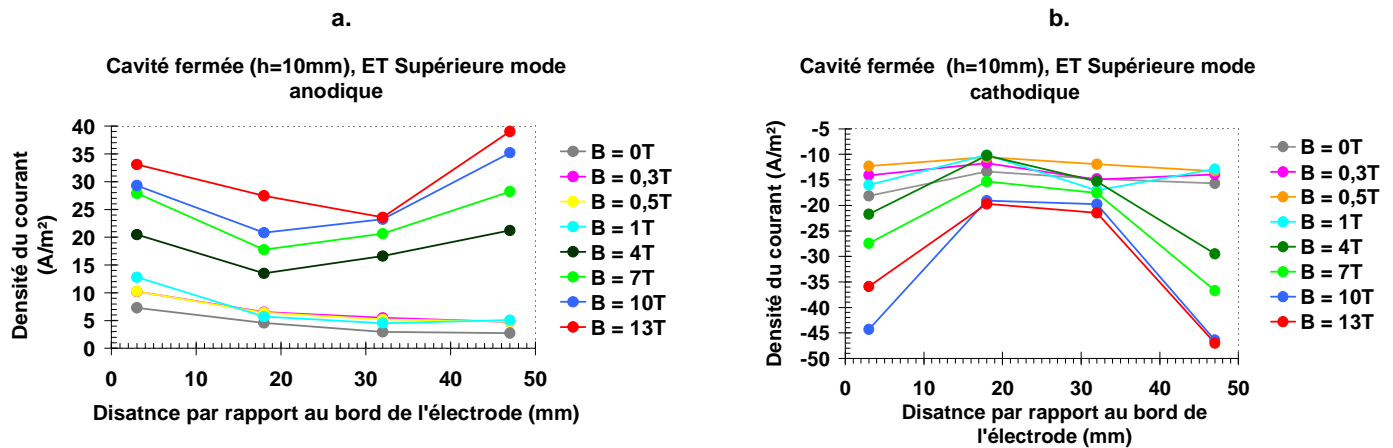


Figure 4.25. Evolution de la densité de courant limite moyenne pour chaque micro électrode en fonction du champ magnétique pour les deux modes. Electrode de travail supérieure face vers le bas.

Par ailleurs, la symétrie entre les deux tourbillons est meilleure que dans la configuration canal ouvert, avec des valeurs de courant relativement semblables sur les deux micro électrodes d'extrémités. Cette constatation est due à la conception des micro électrodes, les deux bords d'extrémité ne sont pas quasiment à une distance égale (*cf. figures 4.20*).

En régime cathodique *figure 4.25b* moins stable, l'intensité du courant notamment sur les deux micro électrodes extrêmes est plus forte que celle observée dans le cas anodique elle croît également continument avec le champ B du fait de la présence des deux tourbillons d'extrémité de forte intensité. Par ailleurs, une bonne symétrie de l'écoulement peut être observée du fait également de la réduction des effets de bout.

Chapitre V

RESULTATS ET INTERPRETATIONS : CAS DU CUIVRE.

V.1 Introduction

Le cuivre est largement utilisé en industrie de génie de procédés comme dans les travaux de recherche. Sa nature physique paramagnétique permet de choisir une solution électrolyte qui contient du cuivre comme espèce électro-active.

Dans ce chapitre la solution de Sulfate de Cuivre permet d'avoir les effets de la force paramagnétique avec une électrodéposition de matière sur l'électrode de travail. Les mêmes expériences que celles du chapitre précédent sont réalisées en utilisant des électrodes de cuivre. Sans changer le protocole.

V.2 Transfert de matière sous champ magnétique avec électrodéposition

V.2.1 Solution électrolytique : Sulfate de cuivre en milieu H_2SO_4

La solution utilisée préférentiellement est composée du sulfate de cuivre ($CuSO_4$) comme espèce électro-active, et H_2SO_4 comme électrolyte support. Elle contient les espèces ioniques résultant de la solvatation et des réactions électrochimiques résumées dans le tableau suivant.

Tableaux 5.1. Composition de la solution électrolytique. Cas d'électrodéposition du cuivre		
$CuSO_4$	\longrightarrow	$Cu^{2+} + SO_4^{2-}$
H_2SO_4	\longrightarrow	$2H^+ + SO_4^{2-}$
Réaction électrochimique :		
$Cu^{+2} + 2e^- \longleftrightarrow Cu$		
Concentrations :	Cas 1 : [Mol/L]	Cas 2 : [Mol/L]
$CuSO_4$	0,1	0,2
H_2SO_4	0,5	0,5

La réaction électrochimique se produit suivant l'une des deux directions exposée ci-dessus selon le mode de fonctionnement de l'électrode.

Dans ce cas, où les électrodes peuvent être attaquées, il a été nécessaire de les polir soigneusement avant chaque expérience. Le polissage a été effectué avec du papier verre de plus en plus fin, en utilisant les références suivantes : 1200 et 4000. Le polissage a été suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

V.2.2 Influence de la direction du champ vis-à-vis du plan des électrodes

Les courbes chronoampérométriques ont été tracées pour différentes valeurs du champ magnétique. Par ailleurs, plusieurs paramètres ont été modifiés notamment les concentrations des espèces électro-actives et la direction du champ vis-à-vis du plan des électrodes.

Les mesures présentées concernent d'abord la relation intensité/potentiel et sa variation en fonction du temps. Les courbes représentant la variation des densités du courant en limite diffusionnelle sont ensuite présentées pour plusieurs valeurs du champ B . Dans cette situation il y a dépôt métallique du cuivre, ce qui nécessite une vérification de l'état de surface des électrodes assez fréquemment.

Deux configurations ont été étudiées. Dans la première, le champ B est parallèle à la surface des électrodes, alors que dans la deuxième B est perpendiculaire à cette surface. La distance inter électrodes h est égale à 10mm. Dans le cas des électrodes horizontales, l'électrode de travail est supérieure face vers le bas.

Le fait d'envisager de telles situations est motivé par le désir de se rapprocher des processus industriels. Les deux électrodes sont en cuivre, pour avoir un système d'auto régénération de la solution. Pour la même raison, le fonctionnement des électrodes a été alterné d'une expérience à l'autre.

Les résultats obtenus pour les courbes intensité/potentiel sont présentés dans la *figure 5.1*. Le palier de diffusion détermine le choix des valeurs du potentiel. Dans les deux cas représentés sur la figure, ce palier se situe entre -250mV et -650mV.

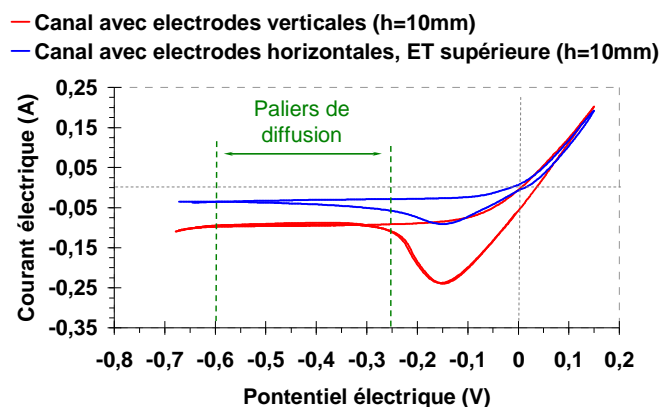


Figure 5.1. Courbes intensité potentielle pour les deux cas de configuration des électrodes, horizontales et verticales.

La solution produit également un dégagement gazeux qui influe sur la l'interprétation des résultats. A cet égard, il est préférable de choisir des valeurs de potentiel suffisamment faibles pour limiter ce phénomène. Selon cette réflexion, le choix du potentiel appliqué à l'électrode de travail correspond à la valeur de $-500mV$ pour le cas des électrodes verticale et de $-400mV$ pour le cas des électrodes horizontales.

Dans chaque expérience, le champ B varie continument entre 0 et $13T$. Les courbes chronoampérimétriques représentent la variation de la densité du courant limite en fonction du temps pour plusieurs expériences. Ils révèlent une bonne reproductibilité des résultats. Les valeurs moyennées sont représentées sur les figures 5.2b et 5.4.

a) Canal avec champ magnétique parallèle aux électrodes verticales

Pour cette configuration un seul cas de concentration suffit pour faire une comparaison avec les travaux déjà réalisés. Cette situation est largement documentée dans la littérature MHD. Le principal apport à la convection est dû à la force de Lorentz qui croît avec le champ qui peut atteindre $13T$. La comparaison peut aider d'une part à valider les expériences antérieures et d'autre part à étendre les résultats obtenus pour les faibles et moyennes valeurs de B .

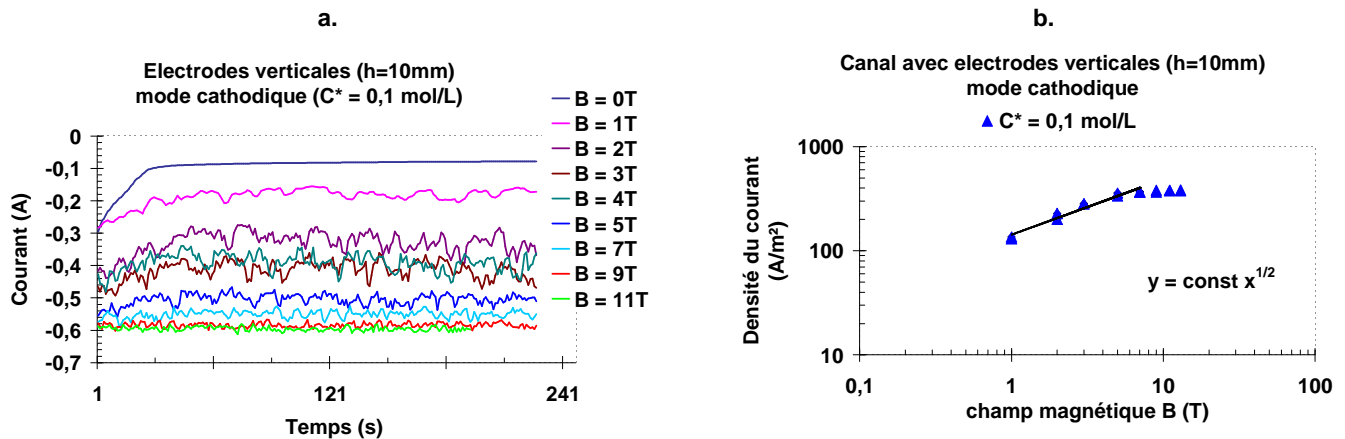


Figure 5.2. a) Courant limite pendant l'électrodéposition du cuivre pour plusieurs valeurs de champ magnétique, b) Evolution de la densité du courant limite moyenne pendant l'électrodéposition du cuivre en fonction du champ. Electrodes verticales. $C^* (\text{Cu}) = 0,1 \text{ mol/L}$.

La figure montre une augmentation continue du courant lorsque le champ augmente, avec une certaine saturation lorsque le champ atteint $7T$. Par ailleurs, les courants limites montrent des fluctuations du courant d'autant plus importantes que le champ magnétique est élevé. Ceci se perpétue jusqu'à une valeur de B égale à environ $6T$. Au-delà de cette valeur, les fluctuations de la densité du courant diminuent et semblent également atteindre une saturation.

La saturation de la densité de courant, est bien visible sur la figure 5.2.b qui présente l'évolution de la densité du courant en fonction du champ B en coordonnées logarithmiques. D'après cette courbe l'évolution de la densité du courant limite correspond à une loi en $B^{1/2}$.

Quand les électrodes sont verticales, avec un champ B parallèle à leur surface, la convection responsable de l'accroissement du courant avec B est générée par la force de Lorentz. Ceci explique l'augmentation des valeurs du courant limite de diffusion. Ce résultat est mentionné par R. Aogaki *et al.* [25-26], et confirmé dans les travaux de G. B. Ngo Boum *et al.* [27-28].

De plus, il est remarquable qu'après la valeur de $B=7T$, la valeur moyenne de la densité du courant limite a tendance à se stabiliser. Ceci s'explique par le fait qu'à un certain régime, le mode de cristallisation du cuivre devient le mode limitant du système. Des sites de nucléation commencent à se former. Le courant croît, sous l'effet de champ B , tandis que le nombre de sites augmente jusqu'à atteindre une valeur de saturation impliquant la totalité de la surface d'électrodes. Cette saturation limite ainsi la croissance du courant, M. Uhlemann *et al.* [73].

b) Canal avec champ vertical perpendiculaire aux électrodes horizontales

Dans cette configuration, deux cas de concentration sont explorés (figures 5.3). Il apparaît clairement que lorsque la concentration des espèces électro-actives augmente, le courant moyen comme les fluctuations de courant deviennent plus intenses.

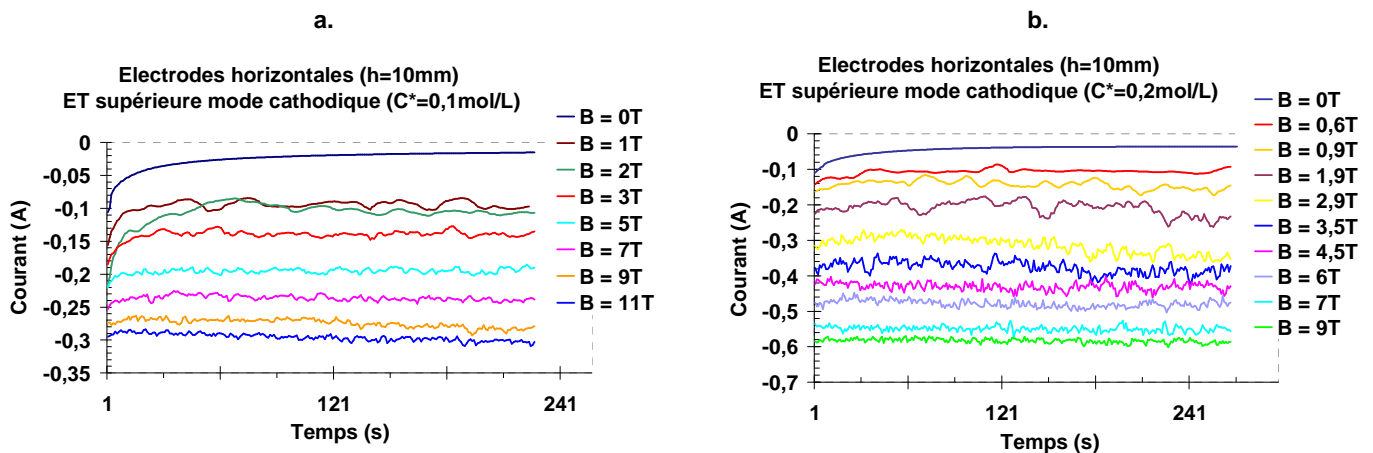


Figure 5.3. Courant limite pendant l'électrodéposition du cuivre en fonction de champ magnétique, électrodes horizontales, **a).** C^* (Cu) = 0,1 mol/L, **b).** C^* (Cu) = 0,2 mol/L.

Cette constatation s'explique notamment par le fait que le gradient de concentration des espèces électro-actives (paramagnétiques) augmente, les forces de Lorentz et paramagnétique générées dans la solution et par les effets de bout croissent également avec la concentration.

Dans cette configuration les fluctuations des valeurs des courants limites sont plus faibles que celles obtenues dans le cas des électrodes verticales mettant à profit essentiellement l'influence des forces de Lorentz, plus intenses toutes choses égales par ailleurs que les forces purement magnétiques. Cette constatation est manifeste sur les valeurs des courants limites qui sont plus élevés dans le cas des électrodes verticales. Ceci suggère une convection plus forte.

La figure 5.4 présente l'évolution du courant limite de diffusion moyenne, en fonction du champ magnétique B pour les deux valeurs de la concentration en espèce électro-active (Cuivre) $C^*=0,1\text{mol/L}$, et $C^*=0,2\text{mol/L}$.

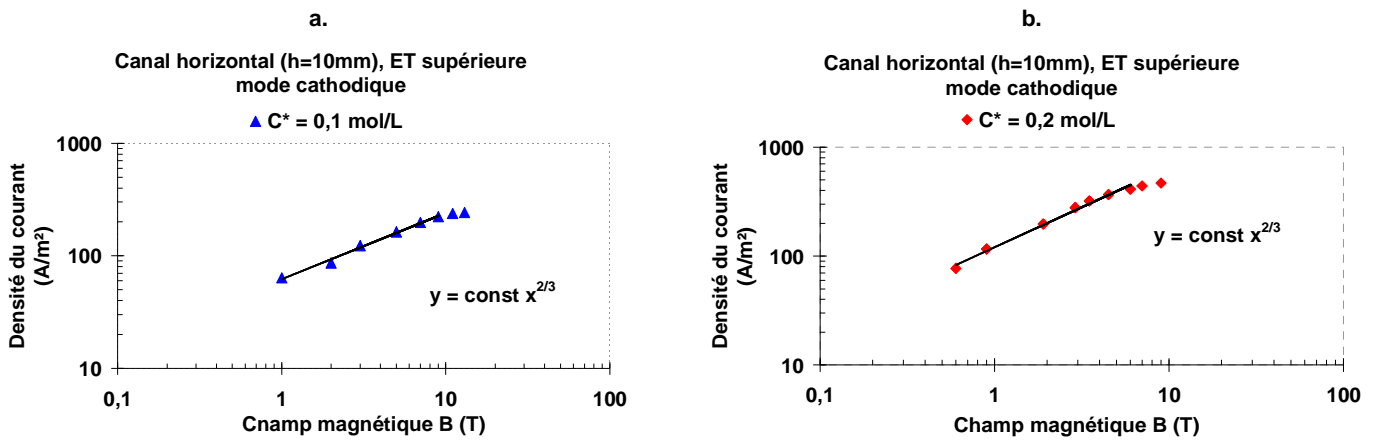


Figure 5.4. Evolution de la densité de courant limite moyenne en fonction du champ magnétique, électrodes horizontales.
a). $C^*(\text{Cu}) = 0,1\text{mol/L}$, b). $C^*(\text{Cu}) = 0,2\text{mol/L}$.

Les figures révèlent une fois de plus des lois d'évolution caractéristiques en $B^{2/3}$ d'une part et d'autre part un changement de régime d'écoulement qui se traduit par une rupture de pente nette de la loi d'évolution pour des champs forts. Cette rupture de pente pourrait correspondre à l'influence de la turbulence sur les processus de transfert de matière.

La figure 5.5, illustre le caractère universel de la loi en $B^{2/3} C^{*4/3}$.

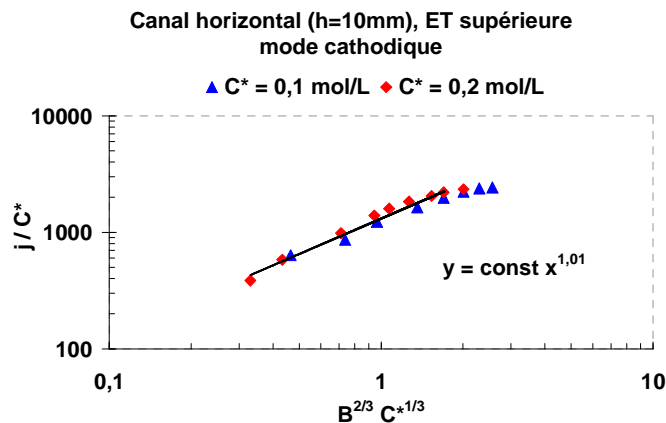


Figure 5.5. Evolution de la densité du courant limite moyenne (électrodéposition du cuivre) en fonction du champ magnétique et de la concentration, électrodes horizontales avec $C^*(\text{Cu}) = 0,1$ et $0,2\text{mol/L}$.

Cette augmentation des densités des courants limites pour les deux configurations est fonction du type d'ions considérés, de la réaction envisageable (oxydation ou réduction) et du sens du champ magnétique.

V.3 Similitude et analyse phénoménologique

Pour tous les cas étudiés durant la campagne expérimentale deux lois empiriques sont à retenir. Si le champ magnétique B est parallèle à la surface de l'électrode (ce qui s'accompagne de la force Lorentz) le courant limite varie comme $B^{1/2}$. Par contre lorsque le champ est perpendiculaire à l'électrode de travail, ce qui s'accompagne de la force paramagnétique, l'évolution du courant est en $B^{2/3}$.

Pour le dernier cas avec des électrodes horizontales les observations peuvent être résumées comme suit :

a). Cas stable :

- Si le canal est ouvert des deux côtés, le courant limite reste constant jusqu'à une certaine valeur du champ. Au-delà de cette valeur, les effets de bord déstabilisent l'écoulement avec génération de recirculations et le courant devient alors croissant avec le champ B .
- Si le canal est fermé, le courant limite reste constant jusqu'à une valeur de champ plus importante que dans le cas précédent. Des recirculations plus faibles apparaissent dans les coins de la cavité et le courant devient croissant.

b). Cas instable :

- Si le canal est ouvert, l'effet de convection naturelle coexiste avec l'effet de la convection magnétique. Le courant limite a tendance d'abord à diminuer avec B , puis pour une certaine valeur du champ B , la convection magnétique l'emporte sur la convection naturelle, le courant croît alors avec B .
- Si le canal est fermé, le courant limite diminue également dans une première phase jusqu'à une valeur critique de B , puis croît du fait des forces paramagnétiques qui deviennent plus grandes que celles générées par la convection naturelle.

Les équations générales de base (régime laminaire stationnaire) sur lesquelles se fonde l'analyse avec la présence de toutes les forces motrices (forces : paramagnétique, Lorentz et de variation de densité volumique) sont écrites ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \\ u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p^*}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), \\ u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p^*}{\partial y} + (\beta_i (C_i - C_{i,0}) g + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\ \quad + \frac{\chi_m B^2}{2 \rho_0 \mu_0} \frac{\partial C_i}{\partial y} - \frac{1}{\rho_0} j \times B, \\ u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right). \end{array} \right. \quad (5.1)$$

V.3.1 Convection mixte naturelle et magnétique

Lorsque la densité de courant augmente avec B , la convection dominante est celle générée par le champ magnétique B . Deux cas de convections sont possibles :

a). Cas de la force de Lorentz : loi en $B^{1/2}$

Cette situation a été largement étudiée par R. Aogaki *et al.* [26-27] Les résultats donnent la même nature de loi que celle proposée par G. B. Ngo Boum *et al.* [27-28], à partir d'une étude phénoménologique confirmée par une résolution numérique

b). Cas de la force paramagnétique : loi en $B^{2/3}$

Ce paragraphe a pour objectif de justifier par des raisonnements phénoménologiques les lois d'évolution du courant limite induit par l'effet des forces paramagnétiques. Selon la plupart des expériences déjà réalisées, ces lois expriment une variation en $B^{2/3}$ bien identifiée en représentation logarithmique.

Pour le régime mixte, faibles valeurs de champ magnétique B . Sans la force de Lorentz, les forces motrices sont : la force d'Archimède générée par les variations de densité volumique et les forces paramagnétiques. Dans la solution électrolytique, les deux forces ont tendance à se contre-balancer jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre qui satisfait la relation suivante :

$$\beta_i \Delta C_i g \approx \frac{\chi_m B^2}{2 \rho_0 \mu_0} \nabla C_i, \quad (5.2)$$

Cette condition est atteinte pour la valeur de champ magnétique B égale à la valeur suivante :

$$B \approx \left(\frac{2 \rho_0 \mu_0 h \beta_i \Delta C_i g}{C_{i,\infty} \chi_m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.3)$$

Dans ces conditions, la valeur du champ magnétique d'équilibre relatifs dans les cas étudiés correspondent à :

Considérant au premier ordre que les variations longitudinale (selon la direction x) sont beaucoup plus faibles que les variations transverses (selon y) et considérant également que les écoulements générés par le champ de force se présentent sous forme de rouleau, l'équation de continuité fournit une première relation entre les deux composantes de la vitesse soit :

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{\partial v}{\partial y} \rightarrow v \approx \frac{h}{L} u, \quad (5.4)$$

Ce qui permet d'évaluer l'ordre de grandeur des termes d'inertie dans les équations de Navier Stokes ;

$$u \frac{\partial v}{\partial x} \approx v \frac{\partial v}{\partial y} \approx \frac{h}{L^2} u^2. \quad (5.5)$$

En admettant que le terme responsable des écoulements est essentiellement dû aux forces paramagnétiques (pour des champs forts) on en déduit un ordre de grandeur des vitesses caractéristiques :

$$v \frac{\partial v}{\partial y} \approx \frac{\chi_m B^2}{2 \rho_0 \mu_0} \frac{\partial C_i}{\partial y}, \quad (5.6)$$

$$\frac{h}{L^2} u^2 \approx \frac{\chi_m B^2}{2 \rho_0 \mu_0} \frac{C_{i,\infty}}{\delta_d} \rightarrow u^2 \approx \frac{L^2 \chi_m B^2}{2 h \rho_0 \mu_0} \frac{C_{i,\infty}}{\delta_d}. \quad (5.7)$$

D'après cette relation, la vitesse de référence varie de manière inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui dépend du champ magnétique appliqué.

Par ailleurs les vitesses caractéristiques dans la couche de diffusion d'épaisseur δ_d sont beaucoup plus faibles que les vitesses à cœur. Une estimation linéaire de l'ordre de grandeur des deux composantes de la vitesse dans la couche de diffusion conduit aux expressions suivantes :

$$\begin{cases} v|_{\text{couche diffusion}} \approx v \frac{\delta_d}{h}, \\ u|_{\text{couche diffusion}} \approx u \frac{\delta_d}{h}. \end{cases} \quad (5.8)$$

Soit en reportant ces ordres de grandeur dans l'équation de transfert de matière :

$$\begin{cases} u \frac{\partial C_i}{\partial x} \approx u \frac{C_{i,\infty}}{L} \left(\frac{\delta_d}{h} \right), \\ v \frac{\partial C_i}{\partial y} \approx v \frac{\delta_d}{h} \frac{C_{i,\infty}}{\delta_d} \approx u \frac{C_{i,\infty}}{L}. \end{cases} \quad (5.9)$$

Il apparaît alors au premier ordre:

$$v \frac{\partial C_i}{\partial y} \gg u \frac{\partial C_i}{\partial x},$$

On en déduit un ordre de grandeur de la couche de diffusion qui contrôle le transfert de matière :

$$\begin{aligned} v \frac{\partial C_i}{\partial y} &\approx D \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2}, \\ u \frac{C_{i,\infty}}{L} &\approx D \frac{C_{i,\infty}}{\delta_d^2} \rightarrow \delta_d^2 \approx \frac{D L}{u}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Soit finalement, en tenant compte de l'ensemble des résultats déjà formulés :

$$\delta_d^3 \approx \frac{2 D h \rho_0 \mu_0}{L \chi_m B^2 C_{i,\infty}}. \quad (5.11)$$

En limite diffusionnelle le modèle de Nernst donne la valeur de densité limite :

$$j_L = n F D \frac{\partial C_{i,\infty}}{\partial y} \Big|_{y=\delta_d} \rightarrow j_L \approx n F D \frac{C_{i,\infty}}{\delta_d} ,$$

Il permet alors d'exprimer la variation de la densité limite avec l'évolution des différents paramètres, champ magnétique concentration etc. soit :

$$j_L = n F \left(\frac{L \chi_m}{2 h \rho_0 \mu_0} \right)^{\frac{1}{3}} D^{\frac{2}{3}} C_{i,\infty}^{\frac{4}{3}} B^{\frac{2}{3}} . \quad (5.12)$$

Ce résultat montre que l'évolution du courant limite de diffusion est en $C_{i,\infty}^{\frac{4}{3}}$ et $B^{\frac{2}{3}}$, ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

V.4 Formulation et nombres sans dimensions

V.4.1 Choix des échelles : convection naturelle dominante

En convection naturelle, l'écoulement est caractérisé par un équilibre entre force d'inertie et force d'Archimède :

$$\frac{U_{ref}^2}{h} \approx \rho_0 g \Delta C , \quad (5.13)$$

Ce qui donne l'échelle de la vitesse de l'écoulement.

$$U_{ref} \approx (\rho_0 g \Delta C h)^{\frac{1}{2}} . \quad (5.14)$$

Comparons alors les forces d'inerties aux forces visqueuses :

$$\frac{\text{Force d'inertie}}{\text{Force visqueuse}} = \frac{U_{ref} h}{\nu} \approx \left(\frac{\rho_0 g \Delta C}{\nu^2} \right)^{\frac{1}{2}} = Gr^{\frac{1}{2}} . \quad (5.15)$$

Il convient de rajouter aux mêmes échelles caractéristiques (chapitre I) les échelles relatives aux variables magnétiques B_0 et à la vitesse de référence liée à la convection naturelle équation (4.14) :

- Echelle de longueur h (distance inter électrode) suivant l'axe Oy
- Echelle de concentration, la concentration au sein de la solution C_{∞} ,
- Echelle de champ magnétique B_0 ,
- Echelle de vitesse : $U_{ref} \approx (\rho_0 g \Delta C h)^{\frac{1}{2}}$
- Echelle de pression : $P_0 = \rho_0 U_{ref}^2$

Dans ces conditions, les équations adimensionnelles de l'écoulement correspondent au système ci après :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \vec{V}' = 0, \\ \vec{V}' \cdot \vec{\nabla} \vec{V}' = -\vec{\nabla} P^{*'} - C_i' e_y + \frac{1}{\sqrt{Gr}} \nabla^2 \vec{V}' + \frac{Nc}{Gr} \nabla C', \\ \vec{V}' \cdot \nabla C' = \frac{1}{\sqrt{Gr} \cdot Sc} \nabla^2 C'. \end{array} \right. \quad (5.16)$$

En plus des paramètres adimensionnels classiques (chapitre 1), il apparait un nombre supplémentaire :

$$Nc = \frac{\chi_m C_0 B^2 h^2}{2 \mu_0 \rho_0 \nu^2}. \quad (5.17)$$

Ce nombre peut être assimilé au paramètre de magnéto diffusion. Il pourrait être dénommé : Nombre de champ, Nc , Il est lié à la susceptibilité paramagnétique de l'espèce paramagnétique et caractérise le rapport de la force motrice d'origine paramagnétique aux forces visqueuses.

V.4.1 Choix des échelles : convection magnétique dominante

Lorsque les forces paramagnétiques dominent, l'hydrodynamique peut être caractérisée par un équilibre entre forces d'inerties et forces paramagnétiques :

$$\frac{U_{ref}^2}{h} \approx \frac{\chi_m B^2 C_{i,0}}{2 \rho_0 \mu_0 h}, \quad (5.18)$$

Ce qui donne l'échelle de la vitesse de l'écoulement d'origine convection magnétique.

$$U_{ref} \approx \left(\frac{\chi_m B^2 C_{i,0}}{2 \rho_0 \mu_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.19)$$

La comparaison entre forces d'inerties et forces visqueuses donne :

$$\frac{Forced'inertie}{Forcevisqueuse} = \frac{U_{ref} h}{\nu} \approx \left(\frac{\chi_m B^2 C_{i,0} h}{2 \rho_0 \mu_0 \nu^2} \right)^{\frac{1}{2}} = Nc^{\frac{1}{2}}. \quad (5.20)$$

Avec les mêmes échelles caractéristiques, sauf que dans cette situation la vitesse caractéristique est celle relative aux convections des forces paramagnétiques équation (5.19) :

- Echelle de vitesse : $U_{ref} \approx \left(\frac{\chi_m B^2 C_{i,0}}{2 \rho_0 \mu_0} \right)^{\frac{1}{2}},$

Il en sort :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{V}' = 0, \\ \vec{V}' \cdot \vec{\nabla} \vec{V}' = -\vec{\nabla} P^* - \frac{Gr}{Nc} C_i' e_y + \frac{1}{\sqrt{Nc}} \nabla^2 \vec{V}' + \nabla C', \\ \vec{V}' \cdot \nabla C' = \frac{1}{\sqrt{Nc} \cdot Sc} \nabla^2 C'. \end{cases} \quad (5.21)$$

De la même manière, le nombre de champ Nc apparaît dans le système d'équation.

V.5 Comparaison entre les lois de transfert thermique et de matière

Du système d'équations (5.16) et (5.21) le transfert de matière est contrôlé par trois paramètres principaux qui sont les nombres de Grashof, de Schmidt et le nombre de champ Nc . Pour les petites valeurs de Nc , le transfert est essentiellement contrôlé par la convection naturelle caractérisée par le nombre de Grashof (ou le nombre de Rayleigh) lorsque le nombre de Schmidt est fixé.

Par contre, lorsque le nombre de champ devient grand, il contrôle totalement l'écoulement et le transfert de matière, et les distributions ne dépendent que de ce seul paramètre.

V.5.1 Electrodes horizontales en solution de Ferri-ferrocyanure

Dans ces conditions, l'évolution de nombre de Sherwood, rapport du flux de convection au flux de transfert diffusif, ne dépend que du nombre de champ pour les valeurs élevées de celui-ci.

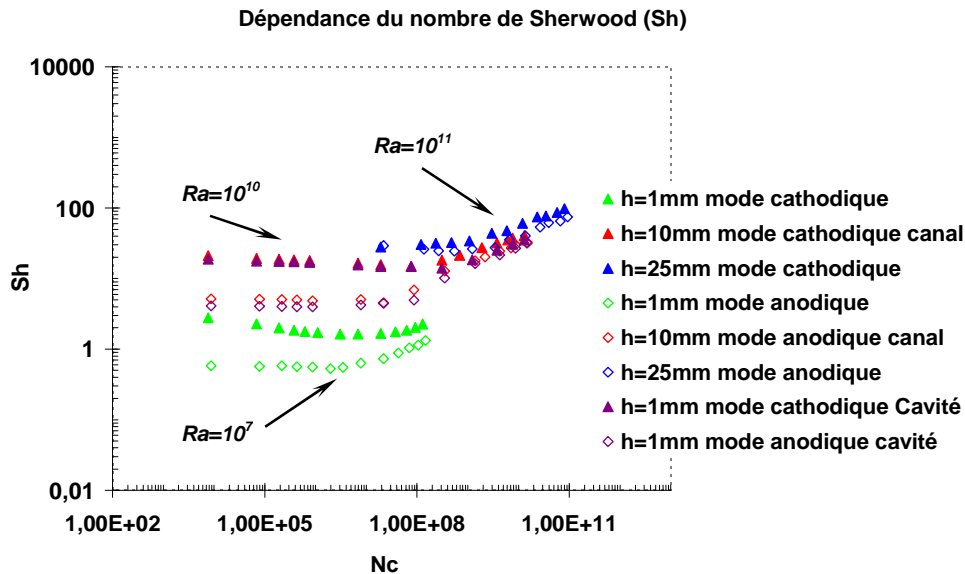


Figure 5.6. Variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de champ Nc , configuration horizontale. Avec : $h=1mm$ ($Ra \approx 10^7$), $h=10mm$ ($Ra \approx 10^{10}$) et $h=25mm$ ($Ra \approx 7 \times 10^{11}$).

La figure ci-dessus illustre parfaitement cette dépendance. Il est évident que les meilleurs résultats correspondent au canal fermé puisque dans ce cas les effets de bouts y sont limités.

Puisque le taux de transfert varie en B^2 , l'évolution du nombre de Sherwood avec le nombre champ Nc doivent suivre une loi de la forme

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{3}}.$$

Lorsque seules les forces magnétiques contrôlent les transferts, les effets de bouts deviennent importants les résultats peuvent s'éloigner de ce type de loi. Les résultats ci après illustrent l'évolution des transferts pour différentes configuration de canal.

a). Canal ouvert avec $h = 1mm$ électrode de travail supérieure

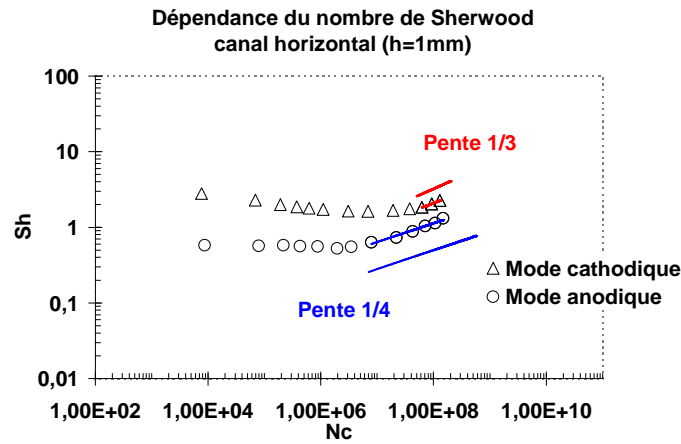


Figure 5.7. Variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de champ Nc pour $Ra \approx 10^7$, électrodes horizontales.

En mode anodique, plus stable sous l'effet des variations de densité, il est évident que les résultats s'écartent plus de la loi fondamentale que celle observée pour le mode cathodique correspondant à une configuration instable.

Cependant, dans ce cas la loi fondamentale n'est vérifiée que sur une plage restreinte. Il est remarquable que des lois similaires à celles obtenues sur la *figure 5.7* ont été identifiées en thermique. cf. (I.10) (Beahr et Stephan [21]).

- **Mode de recirculation :**

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{3}} \text{ avec } 10^7 \leq Nc \leq 10^8 \text{ et valable pour } Ra \approx 10^7 \quad (5.22a)$$

- **Mode de stratification :**

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{4}} \text{ avec } 10^6 \leq Nc \leq 10^8 \text{ et valable pour } Ra \approx 10^7 \quad (5.22b)$$

b). Canal ouvert et cavité fermée avec l'électrode de travail supérieure, $h = 10\text{mm}$

De la même manière les variations du nombre de Sherwood sont tracées en fonction du nombre champ Nc pour les deux cas de configurations : cavité fermée et canal ouvert. Les deux modes sont présentés dans les figures 5.8 et 5.9. L'évolution suit la même loi que celle obtenue précédemment et confirme l'analogie avec la thermique :

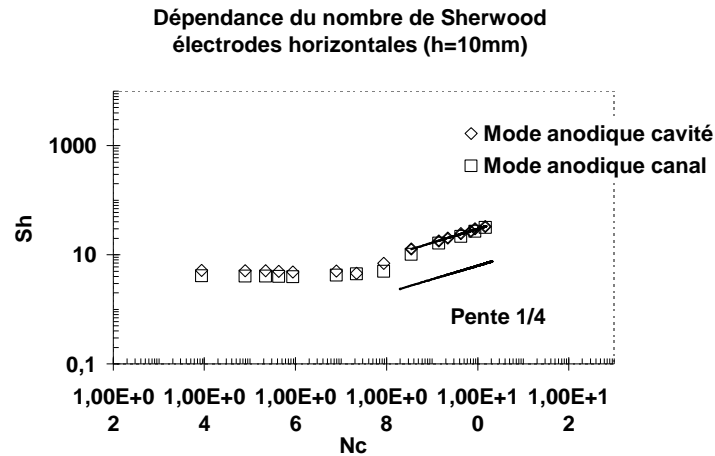


Figure 5.8. Variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de champ Nc avec un $Ra \approx 10^{11}$, mode anodique, cavité et canal ouvert.

Pour une électrode qui fonctionne en mode anodique, l'écoulement est sous l'effet d'une stratification, il en sort :

- **Mode de stratification :**

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{4}} \text{ avec } 10^8 \leq Nc \leq 10^{11} \text{ et valable pour } Ra \approx 10^{10} \quad (5.23a)$$

Pour le mode cathodique, écoulement en recirculation, le tracé de Sh en fonction de Nc donne le résultat suivant :

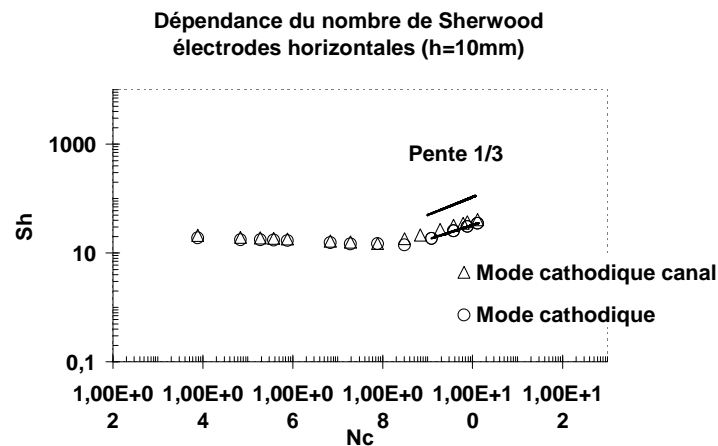


Figure 5.9. Variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de champ Nc pour $Ra \approx 7 \times 10^{11}$, mode cathodique, cavité et canal ouvert.

Il est remarquable que même dans cette situation l'analogie est complètement vérifiée, la loi est sous la forme suivante :

- **Mode de recirculation :**

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{4}} \text{ avec } 10^9 \leq Nc \leq 10^{10} \text{ et valable pour } Ra \approx 10^{10} \quad (5.23b)$$

c). Canal ouvert avec électrodes horizontales, $h = 25mm$

De la même manière, les résultats sont quelque peu différents de ceux correspondant à la loi universelle pour le canal large qui produit des effets de bout important.

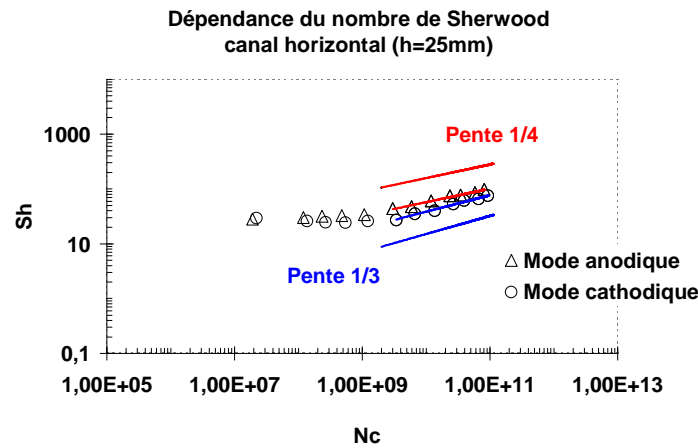


Figure 5.10. Variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de champ Nc avec un $Ra \approx 10^{11}$ pour les deux modes.

- **Mode de recirculation :**

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{3}} \text{ avec } 10^9 \leq Nc \leq 10^{10} \text{ et valable pour } Ra \approx 10^{11} \quad (5.24a)$$

- **Mode de stratification :**

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{4}} \text{ avec } 10^9 \leq Nc \leq 10^{10} \text{ et valable pour } Ra \approx 10^{11} \quad (4.24b)$$

Il apparait néanmoins que pour des champs forts le champ magnétique domine les transferts de matière.

V.5.2 Electrodes horizontales en solution de Sulfate de cuivre

Pour l'électrodéposition du cuivre, le cas étudié est celui du mode de recirculation avec une électrode de travail placée sur la paroi supérieure. Deux cas sont présentés par rapport à la concentration d'espèce électro-active (Cuivre) : $C=0,1 \text{ mol/L}$ avec $Ra \approx 2 \times 10^{11}$ et $C=0,2 \text{ mol/L}$, avec $Ra \approx 4 \times 10^{11}$.

La figure 5.11 montre l'évolution de nombre de Sh avec le nombre Nc :

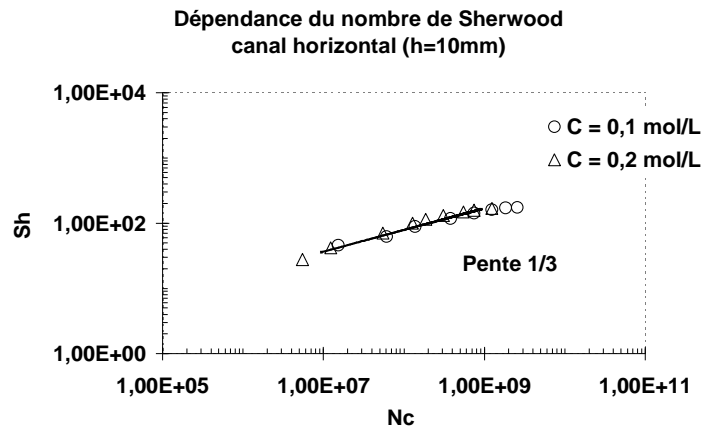


Figure 5.11. Variation du nombre de Sherwood en fonction du nombre de champ Nc avec $C=0,1 \text{ mol/L}$, $Ra \approx 2 \times 10^{11}$ et $C=0,2 \text{ mol/L}$, $Ra \approx 4 \times 10^{11}$. Electrode supérieure face vers le bas mode cathodique.

De la figure 4.11, les deux tracés ont quasiment les mêmes valeurs, et une pente identique de la variation de Sh en fonction de Nc égale à $1/3$. La corrélation est avancée comme :

$$Sh \sim Nc^{\frac{1}{3}} \text{ avec } 10^7 \leq Nc \leq 10^9 \text{ et valable pour } Ra \approx 10^{11} \quad (4.25)$$

Pour des valeurs plus élevées de $Nc > 10^9$ le nombre de Sh reste quasiment constant (taux de transfert de matière est constant). Cette constatation a bien été détaillée sur les valeurs de densité du courant limite (figure 5.4).

V.6 Conclusion sur les travaux expérimentaux

Les résultats obtenus durant la campagne expérimentale sont parfaitement reproductibles. La cause de faibles écarts peut être attribuée à la difficulté d'avoir exactement les mêmes paramètres initiaux d'une expérience à une autre : état de surface des électrodes, température, concentrations, position de la cellule, etc. Beaucoup de rigueur est nécessaire dans l'exploitation, et chaque expérience doit être répétée plusieurs fois pour obtenir des résultats fiables.

Généralement pour des champs magnétiques forts (*i.e.* forces magnétiques d'ordre de grandeur non négligeable), l'évolution de la densité du courant limite de diffusion (*i.e.* transfert de matière) suit la loi de $B^{2/3}$.

Un autre élément qui doit être pris en compte sur l'électrodéposition du cuivre concerne le caractère aléatoire du processus de nucléation qui ne permet pas de reproduire à l'identique les conditions opératoires. A cet égard, la solution de Ferri ferrocyanure offre plus de sécurité lors des manipulations.

Il apparaît à la lecture des résultats que pour des champs modérés l'évolution du courant dépend de l'orientation respective des forces magnétiques et des forces de pesanteur, *i.e.* le fonctionnement de l'électrode de travail (ET). À champ fort, lorsque les forces magnétiques sont dominantes les mêmes types de lois se retrouvent dans toutes les circonstances.

En fonction d'une part de la géométrie de la cellule et d'autre part, du type de fonctionnement de l'électrode de travail, cette loi apparaît pour de plus ou moins grandes valeurs du champ magnétique.

Par ailleurs, sur l'électrodéposition du cuivre le phénomène de saturation *i.e.* la limitation du régime par le mode de nucléation et l'effet de la turbulence qui s'accompagne d'une rupture de pente à champ magnétique B très fort nécessite un approfondissement dans l'interprétation. Cependant, les résultats sur le cuivre montrent que le champ magnétique a l'avantage de créer une hydrodynamique homogène sur la totalité de la surface, ce qui pourrait être utile dans les applications sels fondus.

Troisième partie :

- **Chapitre VI.** *Résolution numérique : hydrodynamique et transfert de matière contrôlés par les forces magnétiques.*

Chapitre VI

RESOLUTION NUMERIQUE : HYDRODYNAMIQUE ET TRANSFERT DE MATIERE CONTROLES PAR LES FORCES MAGNETIQUES.

VI.1 Introduction

Les principaux résultats expérimentaux ont été présentés dans les chapitres précédents. Ils ont été interprétés à partir de la bibliographie existante et des lois phénoménologiques qui ont été développées dans le cadre du présent travail.

L'interprétation se fonde pour l'essentiel sur l'hydrodynamique et le transfert de matière qui se développent sous l'action des forces de gravitation et magnétique, les forces électromagnétiques apparaissant comme une perturbation résultant notamment des effets de bords. Ce chapitre est consacré à l'approche numérique (modélisation) des écoulements qui contrôlent le transfert de matière.

La mise en équation et la résolution sont délicates en raison de la juxtaposition de plusieurs champs de forces : les forces de gravité, les forces magnétiques et les forces électromagnétiques. Ces trois champs agissent à des degrés divers sur l'hydrodynamique interne. L'objectif final est bien entendu d'établir une comparaison avec les résultats expérimentaux et ainsi de valider l'expression du champ de force d'origine magnétique dans le régime laminaire.

VI.2 Équations générales

La modélisation de la magnéto-électrochimie sous l'action des forces électromagnétiques (MHD) a déjà été établie et vérifiée expérimentalement sous des hypothèses simplificatrices [27-28]. L'étude du modèle pour d'autres types de force est proposée dans ce chapitre.

Dans la configuration présentée (chapitre 4, *figure 4.1*) le champ magnétique étant parallèle au champ électrique (*i.e.*, perpendiculaire à la surface de l'ET), une nette augmentation du courant limite est clairement observée. Dans cette situation *i.e.*, électrode horizontale, la convection naturelle agit comme initiateur des écoulements qui subissent aussi l'action des forces électromagnétiques parasites et des forces paramagnétiques objet de cette étude.

Plusieurs démarches antérieures ont été réalisées pour analyser l'effet de la convection naturelle modifiée par la présence des forces électromagnétiques. A. B. Babajide et T. Z. Fahidy [10] se sont intéressés à ce cas de convection naturelle sans champ magnétique, puis avec l'effet des convections MHD [37-39]. D'autre part, A. Alemany *et al.* [27-28] analysent profondément le double effet de la convection naturelle et MHD. Récemment, d'autres chercheurs ont étudié largement ce cas de figure. Les conditions expérimentales utilisées pour cette étude, exposées dans les chapitres précédents, permettent d'envisager une démarche similaire, avec des convections paramagnétiques (PMHD) pour aborder la modélisation.

VI.2.1 Mise en équation du problème

a) Cas étudiés expérimentalement

Des considérations phénoménologiques simples sur le comportement de la solution mettent en évidence un ensemble de grandeurs physiques qui jouent un rôle déterminant dans les phénomènes de transfert. L'analyse est menée en supposant l'écoulement permanent dans un référentiel *Oxyz*, placé dans la cellule (*figure 4.1*). Les propriétés physiques de la solution sont supposées constantes.

En régime diffusif, un gradient de concentration est établi au voisinage des électrodes dans la couche limite de diffusion δ_d . Dans le cas du Ferri-ferrocyanure, le coefficient de diffusion et de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, comparé à la viscosité cinématique de la solution ν d'ordre $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ correspond à un nombre de Schmidt d'ordre 10^3 dans cette situation, et en supposant l'écoulement laminaire, l'épaisseur de la couche limite de diffusion est inférieure d'un facteur 10 à celle de la couche limite hydrodynamique.

Les équations globales contrôlant les phénomènes sont étroitement couplées. Le système complexe comprend les équations de conservation de la masse et de Navier-Stokes qui intègrent l'ensemble des forces, l'équation transfert de matière et les équations de bilan qui caractérisent la conservation de la charge électrique.

La densité de courant relative au transfert de matière pour l'espèce électro-active *i* est donnée par l'expression suivante (1.19) :

$$\vec{j} = -F z_i D_i \vec{\nabla} C_i - \sigma \vec{\nabla} \phi \quad (6.1)$$

Cette équation est complétée par l'équation de continuité du courant :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad (6.2)$$

Dans ces conditions (6.1 et 2), le potentiel électrique ϕ vérifie une équation du type :

$$\Delta \phi = -\frac{z_i F D_i}{\sigma} \Delta C_i. \quad (6.3)$$

Ce qui donne finalement une forme générale pour la distribution du potentiel électrique dans le milieu :

$$\phi = -\frac{z_i F D_i}{\sigma} C_i + f(x, y, z), \quad (6.4a)$$

D'où,

$$f(x, y, z) = \phi + \frac{z_i F D_i}{\sigma} C_i. \quad (6.4b)$$

La conservation du courant électrique, impose à la fonction f de satisfaire à l'équation de Laplace:

$$\Delta f = 0. \quad (6.5)$$

En ce qui concerne la modélisation il est commode, dans le cas d'un électrolyte support en excès, d'écrire la distribution du courant sous la forme :

$$\vec{j} = -\sigma \vec{\nabla} f. \quad (6.6)$$

En prenant en considération l'ensemble de ces hypothèses, le modèle qui gère le phénomène (force de gravité et force magnétique) peut être approché par le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0, \\ \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} P^* + \sum_i \beta_i (C_i - C_{i,0}) \vec{g} + \nu \nabla^2 \vec{V} + \frac{\chi_{m,i} B^2}{2 \rho_0 \mu_0} \vec{\nabla} C_i, \\ \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C_i = D_i \nabla^2 C_i, \\ \Delta f = 0 \text{ avec } \vec{j} = -\sigma \vec{\nabla} f. \end{array} \right. \quad (6.7)$$

Dans ces équations la pression étoilée est égale à $P^* = P + \rho_0 g y$.

b). Choix des échelles et nombres adimensionnels

Les expériences réalisées concernent un canal de section rectangulaire immergé dans un récipient qui contient la solution électrolytique. D'après les dimensions de la cellule, le domaine de calcul est présenté sur la figure suivante :

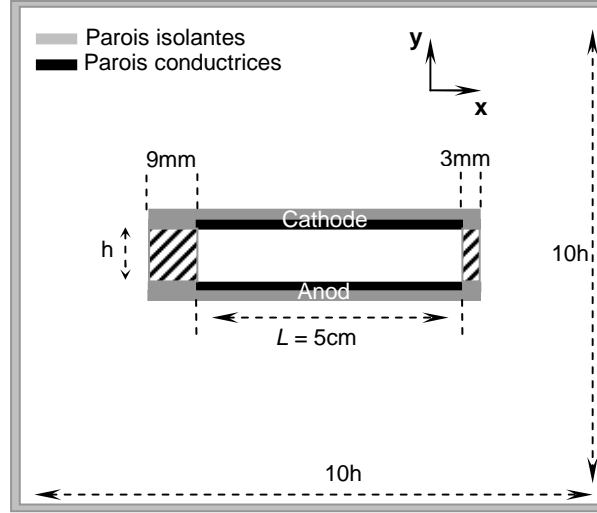


Figure 6.1. Schéma de la cellule. Les parties hachurées montrent les parois isolantes aux extrémités, fermant la cavité

Les calculs sont menés pour un écoulement laminaire en régime permanent bidimensionnel dans le plan Oxy (figure 6.1). L'effet du champ magnétique est limité à l'influence des forces paramagnétiques.

Les échelles de référence correspondant aux éléments du système d'équation (6.7) sont les suivants :

- Echelle de longueur h (distance inter électrode) suivant l'axe Oy
- Echelle de concentration, la concentration au sein de la solution C_0 ,
- Echelle de densité de courant limite $j_0 = zDFC_\infty/h$,
- Echelle de potentiel apparent : $f_0 = zFDC_\infty/\sigma$,
- Echelle de champ magnétique B_0 ,
- Echelle de vitesse pour des faibles valeurs de champ magnétique (convection naturelle dominante) : $U_0 = U_{ref} \approx (\rho_0 g \Delta C h)^{1/2}$
- Echelle de pression : $P_0 = \rho_0 U_0^2$
- Echelle de débit : $Q_0 = A \rho_0 U_0$, avec A la section du canal,
- Echelle de la force paramagnétique $F_{mag,0} \approx \frac{\chi_{m,i}}{2\mu_0} B_0^2 \frac{C_{i,\infty}}{h}$ (pour le ferricyanure),

Ce qui conduit à la définition suivante des variables sans dimensions :

$$u' = \frac{u}{U_0}, \quad v' = \frac{v}{U_0}, \quad p' = \frac{P}{P_0}, \quad C' = \frac{C_i - C_{i,\infty}}{C_{i,\infty}}, \quad x' = \frac{x}{h}, \quad y' = \frac{y}{h}, \quad f' = \frac{f}{f_0}, \quad j' = \frac{j_L}{j_0},$$

$$Q' = \frac{Q_0}{Q}, \quad B' = \frac{B}{B_0}, \quad F'_{mag} = \frac{F_{mag}}{F_{mag,0}}.$$

Ainsi toutes les variables sont rapportées à ces échelles de références et sont ensuite introduites dans le système global (5.7), qui devient :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \vec{V}' = 0, \\ \vec{V}' \cdot \vec{\nabla} \vec{V}' = -\vec{\nabla} P^{*'} - C_i' e_y + \frac{1}{\sqrt{Gr}} \nabla^2 \vec{V}' + \frac{Nc}{Gr} \nabla C', \\ \vec{V}' \cdot \nabla C' = \frac{1}{\sqrt{Gr} \cdot Sc} \nabla^2 C', \\ \Delta f' = 0 \text{ avec } \vec{j}' = -\vec{\nabla} f'. \end{cases} \quad (6.8)$$

Pour les valeurs faibles du champ magnétique l'écoulement est dominé par la convection naturelle. Dans ces équations les nombres sans dimension sont les suivants:

- Gr , le nombre de Grashof ($Gr = \frac{g \Delta \rho h^3}{\nu^2}$),
- Sc le nombre de Schmidt ($Sc = \frac{\nu}{D}$),
- Nc le nombre de champ ($Nc = \frac{\chi_m C_{i,\infty} B^2 h^2}{2 \mu_0 \rho_0 \nu^2}$).

VI.3 Résolution numérique

Les calculs présentés sont pour deux configurations différentes (*i.e.*, cavité fermée et canal ouvert). Le mode qui a été traité correspond au cas le plus instable lorsque l'électrode supérieure fonctionne en mode cathodique, les couches fluides les plus denses étant localisées en partie haute *cf. chapitre 2*.

VI.3.1 Étapes de la résolution

Les configurations ont été examinées pour un nombre de Rayleigh égal à 10^{10} . Cette valeur est supérieure à la valeur critique ($Ra_c = 1708$), ce qui indique que, sans l'effet des forces liées au champ magnétique, des recirculations sont déjà installées sous l'effet des forces d'Archimède. L'écoulement résultant influe sur le transfert de matière, et contrôle les profils de concentration le long du canal.

La résolution a été réalisée à l'aide du code *FLUENT*. Les forces résultant de l'action du champ magnétique ainsi que les forces d'Archimède ont été intégrées aux équations de Navier-Stokes. La méthode consiste à ajouter des modules en *langage C* propres à ce code. Par ailleurs, une équation supplémentaire du type Poisson a été adjointe aux équations classiques constituant l'ossature du code Fluent, pour tenir compte des aspects électriques ($\Delta f = 0$).

Les équations sont liées entre elles par un couplage fort. Cela signifie que la résolution doit être globale et réalisée simultanément sur le système complet ce qui ne facilite pas la convergence. Le calcul commence par une initialisation, en ébauchant le champ de concentration qui s'établit sous l'effet des réactions électrochimiques du système redox, *i.e.*, après application d'un *potentiel électrique de travail* entre les deux électrodes (limite diffusionnel). La deuxième phase concerne l'ébauche de l'écoulement, par l'introduction de la force d'Archimède. La

troisième phase concerne ensuite l'introduction progressive des forces d'origine magnétique. Il est alors possible d'ajuster progressivement la valeur du champ magnétique à la valeur désirée.

VI.3.2 Conditions Initiales

Les principales valeurs utilisées dans les calculs sont indiquées ci dessous:

- Les concentrations initiales des deux espèces électro-actives Ferricyanure et Ferrocyanure sont respectivement à : $C_{1,\infty} \approx 50 \text{ mol/m}^3$, $C_{2,\infty} \approx 57 \text{ mol/m}^3$. Dans cette configuration, les coefficients de diffusion des deux espèces sont inégaux ($D_1 = 5,47 \cdot 10^{-10}$ et $D_2 = 4,99 \cdot 10^{-10}$). Les courants d'électrolyses sur les deux électrodes peuvent ne pas correspondre simultanément à la limite diffusionnelle, notamment lorsque le champ magnétique est appliqué. Pour remédier à ce problème les différences ont été rattrapées en augmentant la valeur de la concentration du Ferrocyanure. Le calcul de la concentration (*i.e.*, $C_{2,\infty}$) a été réalisé selon les concepts exposés dans les travaux de G. B. Ngo Boum *et al.* [27]. Ces modifications permettent d'assumer l'hypothèse que la solution est quasiment équimolaire.
- La densité volumique et la conductivité électrique de la solution ont été calculées à l'aide d'une électrode tournante avec la même composition de la solution, le résultat est $\rho_0 \approx 1087 \text{ Kg/m}^3$ et $\sigma = 10,1 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Les coefficients de densification de matière du Ferricyanure et du Ferrocyanure, correspondent respectivement aux valeurs suivantes : $\beta_1 = 1,67 \cdot 10^{-4}$ et $\beta_2 = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ [9].

VI.3.3 Conditions aux limites

Les conditions aux limites sur l'hydrodynamique, le transfert de matière et la conservation de la charge électrique associés aux équations (6.8) s'écrivent :

a). Transfert de matière

Les conditions aux limites sur le transfert de matière sont liées à la nature des parois (conductrice ou isolante) et au fonctionnement des électrodes (cathodique ou anodique). En supposant le régime diffusionnel, ces conditions exprimées en variables sans dimension sont résumées ci-dessous :

- Sur la cathode : $C_1' = 0, C_2' = 2,$ (6.9)

- Sur l'anode : $C_1' = 2, C_2' = 0,$ (6.10)

- Sur les parois isolantes $\nabla C_1' \Big|_n = 0 \text{ et } \nabla C_2' \Big|_n = 0.$ (6.11)

Dans ces équations, en utilisant une solution équimolaire, C_∞ représente la concentration initiale des espèces électro actives. C_2 et C_1 représentent respectivement la concentration sans dimensions des espèces électro actives (1 pour le Ferricyanure et 2 pour le Ferrocyanure).

b). Conditions hydrodynamiques

La vitesse vérifie les conditions de non-glissement aux parois, d'où sur la cathode, l'anode et les parois isolantes :

$$V' = 0. \quad (6.12)$$

La pression atmosphérique P_a a été imposée au loin sur la surface libre de la solution électrolytique. La condition de pression adimensionnelle imposée dans cette situation s'exprime sous la forme suivante :

$$P^{*'} = \frac{P_a^*}{P_0}. \quad (6.13)$$

c). Conditions sur le potentiel électrique

La condition qui respecte la conservation du courant électrique dans la cellule s'exprime par le biais du potentiel apparent sans dimension f' :

- Sur les parois non conductrices : $\nabla f'|_n = 0,$ (6.15)

- Sur la Cathode : $\nabla f'|_n = \nabla C_1'|_n,$ (6.16)

- Sur l'anode : $\nabla f'|_n = \nabla C_2'|_n.$ (6.17)

Sur la *figure 6.2* un récapitulatif des conditions aux limites est présenté sur la totalité du périmètre de la cellule :

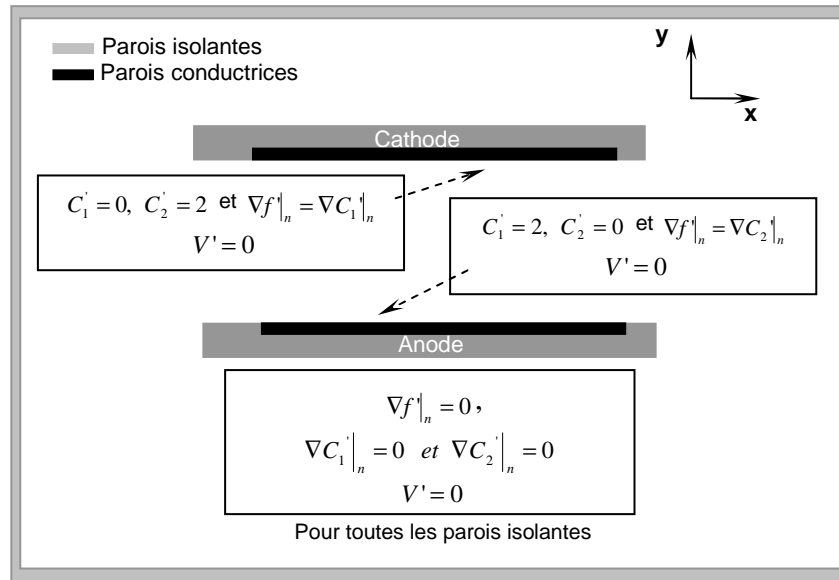


Figure 6.2. Schéma de la cellule avec les conditions aux limites

VI.3.4 Conception du maillage

Le maillage est réalisé avec l'outil *GAMBIT* disponible avec le code *FLUENT*. Les points de discontinuité, ont été maillés finement. Il convient notamment de décrire l'épaisseur de la couche limite par plusieurs mailles [7]. Ce raisonnement conduit à définir l'épaisseur de la première maille (*i.e.*, interface électrode/électrolyte) de l'ordre de $10^{-6}m$.

Pour plus de détail un zoom du coin supérieur entre la paroi et l'électrode est présenté sur la figure suivante :

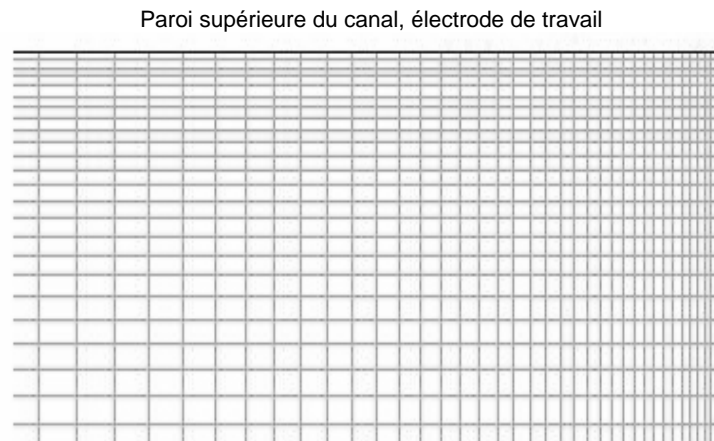


Figure 6.3. Maillage au plus proche de la paroi, intersection entre électrode et paroi isolante (cas : cavité fermée).

La première maille a une dimension égale à $6 \times 10^{-6} m$ dans chaque direction, les mailles suivantes sont déterminées avec un facteur d'accroissement égal à 1,06, ce qui correspond à un nombre total de 50000 mailles.

VI.4 Résultats numériques

Les résultats sont présentés pour deux configurations, canal fermé sous forme d'une cavité fermée et canal ouvert aux deux bords. (Semblables aux géométries utilisées aux travaux expérimentaux).

VI.4.1 Cavité fermée avec électrode horizontale $h=10mm$

Les calculs sont effectués dans le plan Oxy , avec un axe de symétrie situé au centre de la cavité (*figure 6.1*). La cathode constitue la paroi supérieure tandis que l'anode est la paroi inférieure. Les autres parois sont isolantes.

La longueur de la cavité est identique à celles des électrodes, ce qui conduit aux dimensions suivantes pour la cavité : $5 \times 2,5 \times 1 cm^3$, les résultats sont proposés uniquement pour le cas laminaire et permanent ce qui limite les valeurs du champ à $0,3T$.

L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes s'accompagne de réactions électrochimiques qui induisent une variation de la masse volumique dans la solution. La force motrice gravitaire qui en résulte génère un mouvement de recirculation dont les lignes de courant sont présentées sur la *figure 6.4*.

La présentation correspond à un domaine représentant une demi-cellule, la demi-cellule adjacente étant supposée identique du point de vue de l'hydrodynamique pour des raisons de symétrie.

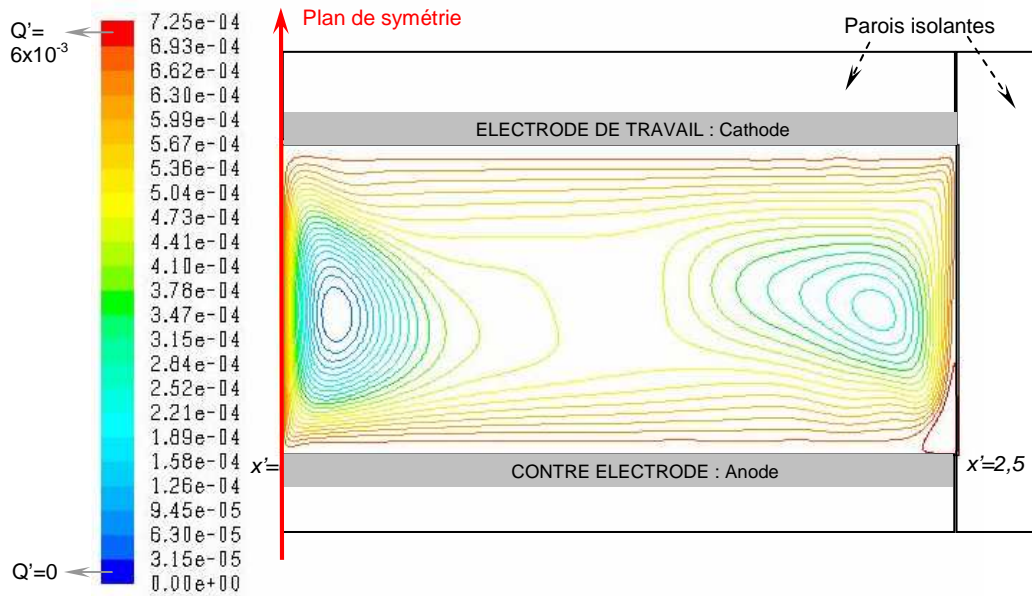


Figure 6.4. Présentation des lignes de courant de l'écoulement gravitaire à champ magnétique nul avec $Ra \approx 10^{10}$ (les valeurs sur la légende sont en kg/s).

Du fait des variations de la masse volumique, les particules lourdes situées sur l'électrode supérieure descendent le long de la paroi isolante alors que les particules légères en partie basse remontent le long de l'axe de symétrie. Il s'établit ainsi un mouvement qui suit complètement les parois du canal en se rebouclant sur l'axe de symétrie. Ce mouvement à l'échelle de la demi-cavité induit à son tour, par viscosité deux tourbillons qui sont co-rotatifs ce qui avait déjà été observé sur le plan expérimental.

Après application du champ magnétique les valeurs des lignes du courant sont modifiées. La figure ci-dessous présente la configuration sous un champ magnétique égale à $0,3T$:

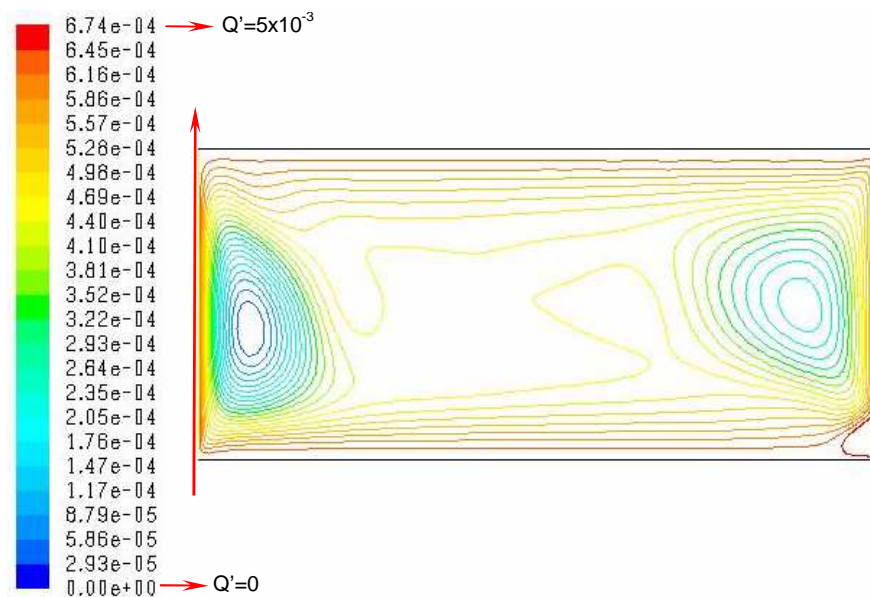


Figure 6.5. Présentation des lignes de courant de l'écoulement en présence de champ magnétique $B=0,3T$ ($Nc = 3 \times 10^7$). $Ra \approx 10^{10}$

En présence du champ magnétique les vitesses diminuent du fait de l'action des forces magnétiques qui s'opposent aux forces de gravité. Ceci est parfaitement conforme aux observations expérimentales. Cette disposition instable génère évidemment des recirculations illustrées sur la *figure 6.4*. Leur présentation en champ de vitesse est préposée sur les *figure 6.6* et 7 :

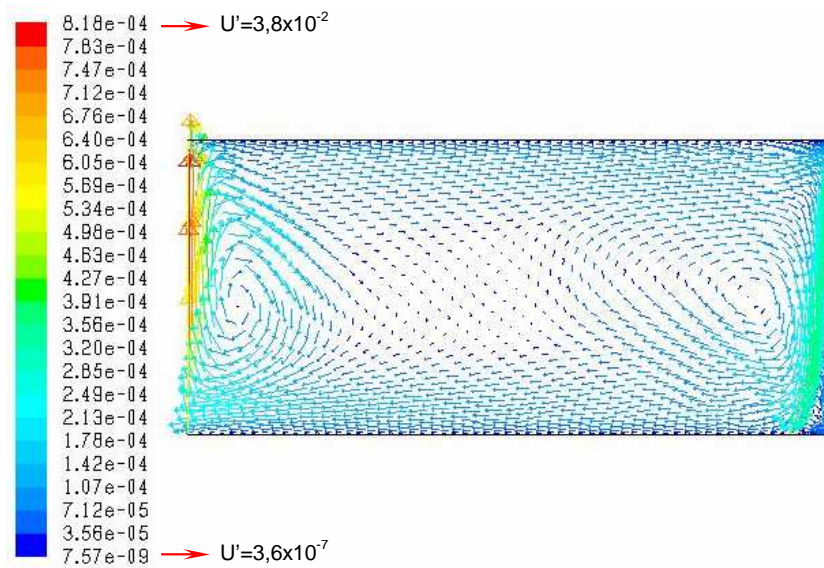


Figure 6.6. Distribution du vecteur vitesse pour $B=0T$ avec $Nc=0$ (et $Ra \approx 10^{10}$)

Cette figure montre de nouveau la présence des deux tourbillons co-rotatifs générés par l'entraînement dû à la recirculation sur l'ensemble de la demi-cavité. Comme expliqué précédemment, les forces magnétiques s'opposent à la poussée d'Archimède ce qui a pour effet de réduire le champ de vitesse. La figure ci dessous, 6.7, représente la répartition de vitesse obtenue pour une valeur du champ magnétique égale à $0,3T$ ce qui correspond à un nombre de champ égal à : $Nc = 7 \times 10^6$.

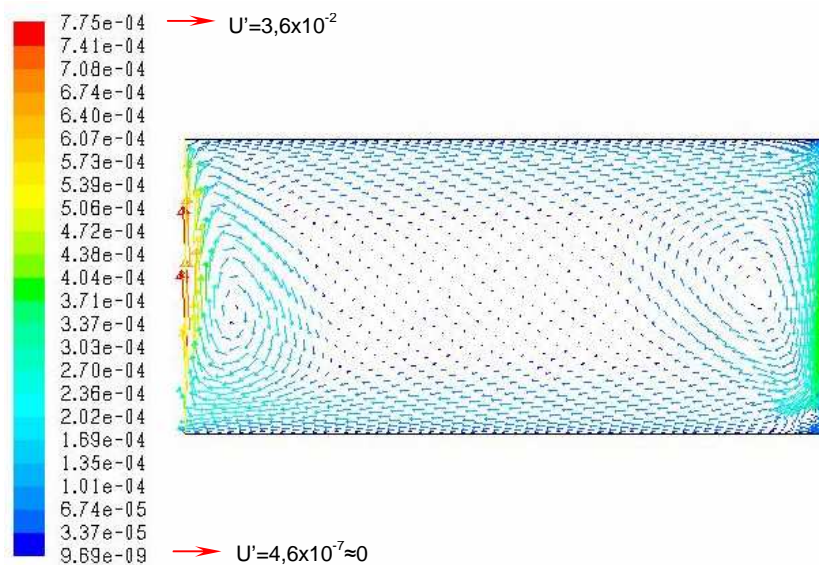


Figure 6.7. Distribution du vecteur vitesse obtenu pour $B=0,3 T$ soit pour $Nc = 7 \times 10^6$ (et $Ra \approx 10^{10}$).

Il apparaît clairement que les vitesses sont réduites par rapport à la situation antérieure. Sans champ magnétique, les forces résultant de la poussée d'Archimède dépendent du champ de concentration, plus précisément de la valeur ΔC entre les deux électrodes.

$$F_g = \Delta \rho g = \rho_0 \sum_i \beta_i (C_i - C_{i,0}) g .$$

L'application numérique donne la valeur de $F_g = 49.26 N/m^3$ en prenant comme concentration des espèces électro-actives pour le Ferricyanure et le Ferrocyanure respectivement $C_{1,0} \approx 50 mol/m^3$, $C_{2,0} \approx 57 mol/m^3$, et pour les coefficients de densification de matière respectivement $\beta_1 = 1.67.10^{-4} m^3/mol$ et $\beta_2 = 2.26.10^{-4} m^3/mol$ [9]. Par ailleurs, la densité de l'électrolyte est voisine de celle de l'eau $\rho_0 \approx 1087 Kg/m^3$, avec $g = 9.81 m/s^2$. Les couches les plus denses sont situées sur la paroi supérieure alors que couches légères sont localisées sur la paroi inférieure.

Avec champ magnétique, l'intensité des forces paramagnétiques est de l'ordre de :

$$F_{\nabla p} = \sum_i \frac{\chi_{m,i}}{2\mu_0} B^2 \nabla C_i \approx \frac{\chi_{m,i,p}}{2\mu_0} B^2 \frac{C_{i,p}}{h} .$$

L'application numérique donne pour $B = 0.3 T$: $F_{mag} = 47 \times 10^{-1} N/m^3$. Cette valeur correspond aux valeurs suivantes : pour la concentration $C_{1,\infty} = 50 mol/m^3$, la susceptibilité magnétique du Ferricyanure $\chi_{m,1} = 2.93.10^{-8} m^3/mol$ et pour la perméabilité magnétique $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$ [53].

Lorsque $B = 0.3 T$ les expériences tendent à prouver que les forces d'Archimède et les forces magnétiques doivent être de même ordre de grandeur. Les calculs approchés donnent cependant F_g supérieur à F_{mag} . Cette différence peut s'expliquer par le fait que les profils de concentration ne sont pas linéaires entre les deux électrodes (hypothèse prise pour l'application numérique). Avec l'apparition des couches de limites de diffusion il faudrait changer l'échelle de longueur du gradient de concentration.

$$\nabla C_i \approx \frac{C_{i,p}}{\delta_d} \quad \text{au lieu de} \quad \frac{C_{i,p}}{h} . \quad (6.18)$$

Ce qui pourrait expliquer la différence.

Cette convection mixte contrôle la distribution de la concentration des espèces électro actives. Sans la présence du champ magnétique le champ de concentration moyenne de la solution est quasiment uniforme dans tout le volume à l'exception des deux couches limites. Pour illustrer l'effet du champ sur la distribution des espèces électro-actives, les profils moyens de concentration suivant des verticales en trois positions différentes du canal, ont été tracés avec et sans champ. Ces distributions correspondent aux localisations suivantes le long du canal:

- $x = 0$, correspond à l'axe de symétrie, $x' = 0$,
- $x = 12.5 mm$, correspond au centre de la demi cellule, $x' = 1.25$
- $x = 25 mm$, correspond à l'extrémité de la cellule au contact avec la paroi isolante, $x' = 2.5$.

Des couches limites de diffusion sont bien installées aux voisinages des électrodes, ce qui justifie la proposition donnée dans l'équation (6.18).

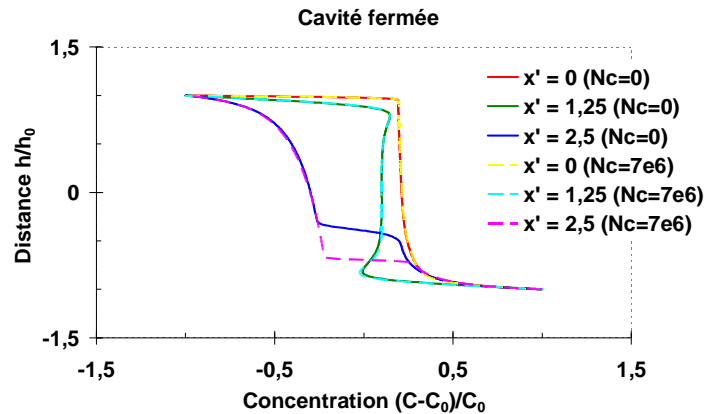


Figure 6.8. Profil vertical de concentration du Ferricyanure selon les trois positions choisies, avec $C_{1,\infty} = 50 \text{ mol/m}^3$, $Ra \approx 10^{10}$, $Nc = 0$ (pour $B=0T$) et $Nc = 7 \times 10^6$ (pour $B=0,3T$).

Il apparaît clairement que pour ces valeurs modérées de Nc la répartition des concentrations est voisine de celle obtenue sans champ excepté au voisinage des parois isolantes où une variation importante se manifeste. Par contre le champ de force est forcément atténué puisque les forces magnétiques s'opposent aux forces d'Archimède ce qui explique que les vitesses soient plus faibles.

La répartition des pressions sur les deux demi-électrodes supérieure et inférieure représentée sur la *figure 6.9* (qui résulte de la répartition du champ de force), explique bien l'allure de l'écoulement. Le gradient de pression entraîne le fluide vers les régions centrales sur l'électrode inférieure alors qu'au contraire le gradient de pression expulse le fluide vers l'extérieur (vers la paroi isolante) sur l'électrode supérieure, d'où l'allure de l'écoulement.

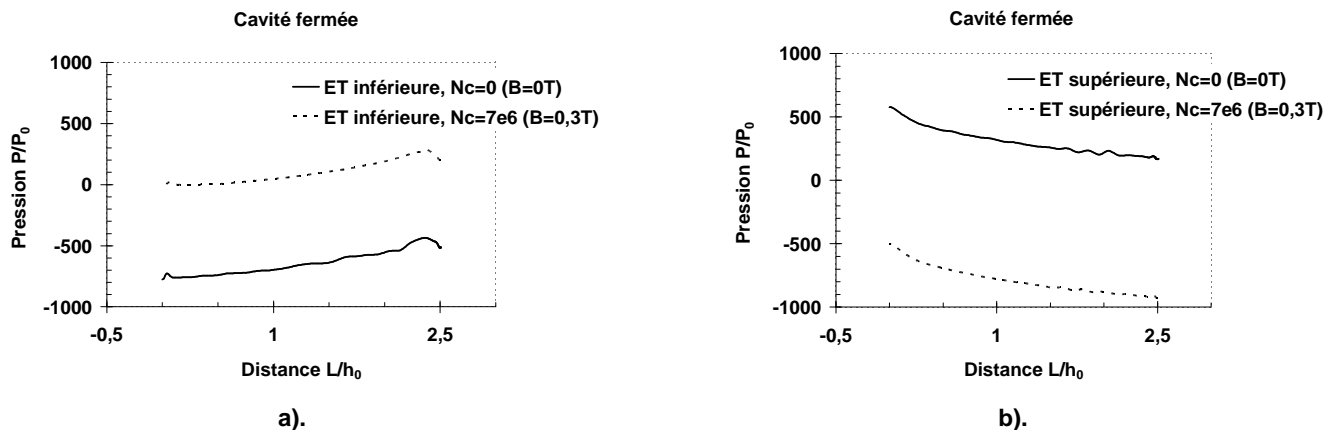


Figure 6.9. Répartition de la pression le long des électrodes avec et sans champ magnétique
a). Electrode de travail inférieure, b). Electrode de travail supérieure.

Il apparaît par ailleurs, même si l'effet est faible que les gradients de pression sont plus faibles sous champ magnétique ce qui correspond aussi à l'affaiblissement du champ de vitesse.

Les distributions de pression selon des verticales localisées sur l'axe du canal et au voisinage de la paroi isolante sont représentées *figures 6.10*. A champ nul les répartitions de pression sont presque identiques dans toutes les sections. Les seules différences notables concernent les couches limites où nécessairement des différences de pression entre l'axe du canal et la paroi

extérieure expliquent les écoulements de recirculation. Par contre à champ plus fort, les différences apparaissent clairement entre les sections.

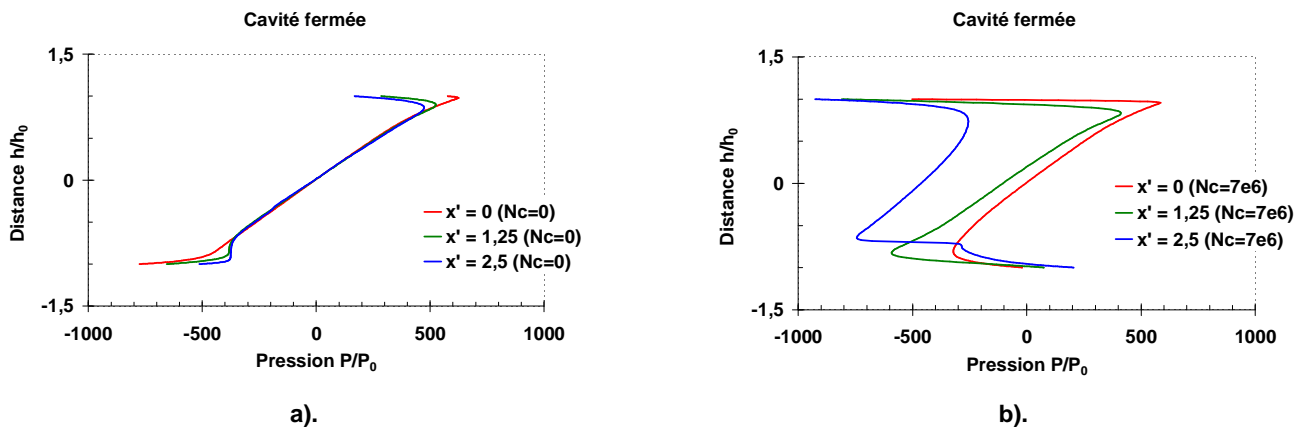


Figure 6.10. Profils de pression le long des positions latérales : **a).** $B=0T$ soit $Nc=0$, **b).** $B=0,3T$ soit $Nc=7 \times 10^6$.

Lorsque le champ augmente, les différences de pression se manifestent longitudinalement. Ces différences demeurent modérées dans la plus grande partie du canal comme en témoignent les courbes tracées aux abscisses $x'=0$ (axe du canal), et $x'=1,25$ à mi-distance de la paroi isolante. Par contre cette différence devient importante sur la paroi isolante. Cependant les vitesses longitudinales diminuent. Cela provient du fait que lorsque B augmente, les forces magnétiques se manifestent près des parois isolantes, ce qui correspond aussi à la distribution de concentration générée par l'entraînement des espèces électro-actives. La répartition du vecteur force magnétique est représentée sur la figure ci-dessous.

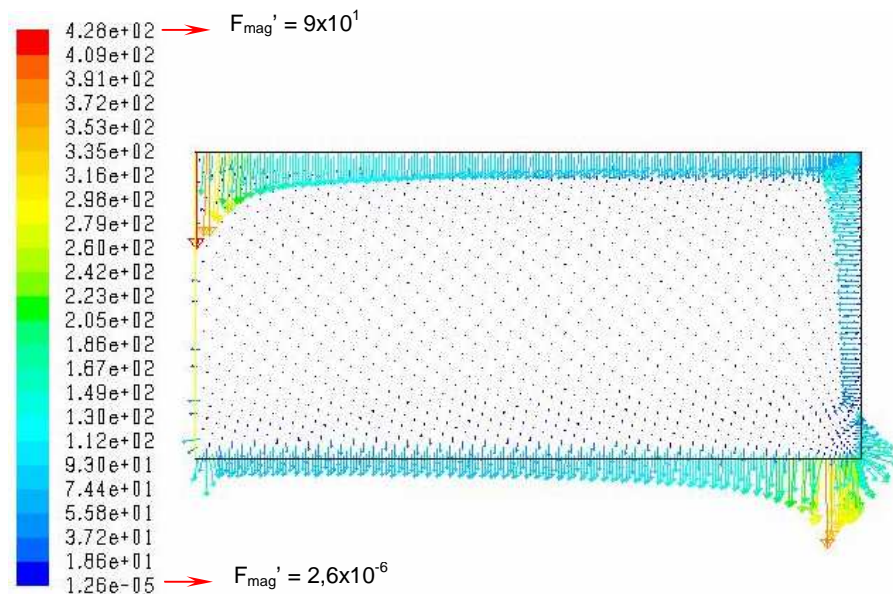


Figure 6.11. Répartition du vecteur force paramagnétique sur la moitié du domaine de calcul pour $B=0,3 T$ soit pour $Nc=7 \times 10^6$ (et $Ra \approx 10^{10}$).

Pour illustrer cette distribution il a été nécessaire de tracer sur chaque paroi la valeur possible de la force paramagnétique (figure 6.12 et 13).

La figure 6.12 montre la distribution de la force magnétique en différentes sections du canal pour deux valeurs du champ magnétique. Sur l'axe du canal, cette force montre deux pics

correspondant aux deux couches limites sur les électrodes, ce pic étant plus prononcé sur l'électrode supérieure correspondant à un point d'arrêt. Sur la section médiane et sur la section d'extrémité (paroi isolante), la force est quasiment nulle à l'extérieur des couches limites ce qui correspond à l'absence de gradient de concentration. Pour la même raison exprimée sur l'axe, le point d'arrêt situé sur l'électrode inférieure le long de la paroi isolante explique le pic de force plus prononcé dans cette région. Un pic intermédiaire apparaît sur la paroi isolante près de l'électrode inférieure plus importante lorsque le champ augmente. Cela correspond à l'existence d'un tourbillon de coin bien illustré par ailleurs par la répartition des lignes du courant, *figure 6.4* et *6.5*.

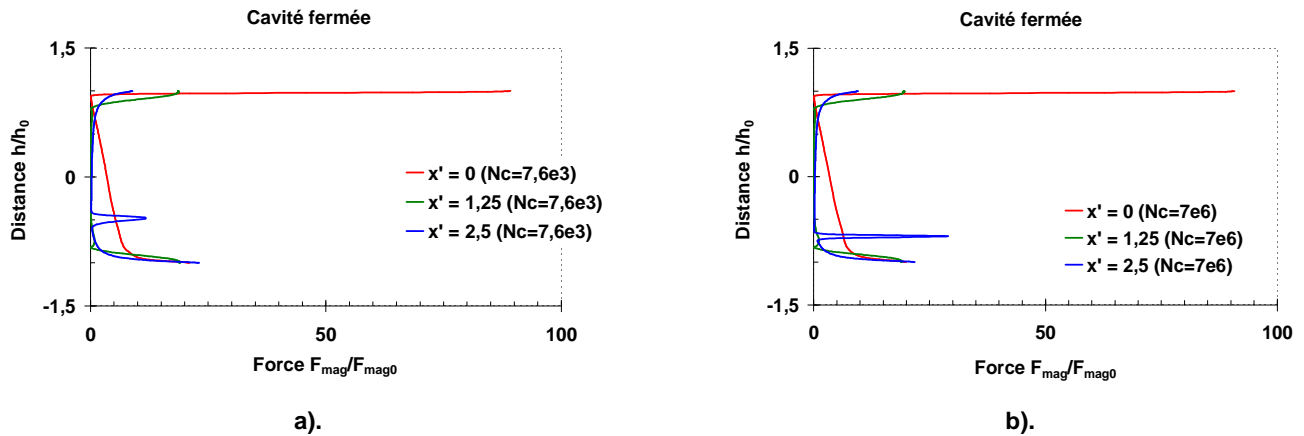


Figure 6.12. Profil de la force paramagnétique le long des côtés latéraux
a). $B = 0,01T$ avec $Nc = 7,6 \times 10^3$, **b).** $B = 0,3T$ avec $Nc = 7 \times 10^6$.

La répartition de la force magnétique le long des électrodes confirme les observations. Le pic de force est plus grand sur l'électrode supérieure sur l'axe du canal et plus grand sur l'électrode inférieure le long de la paroi isolante. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche centrale (correspondant à l'écoulement ascendant le long de l'axe du canal) semble diminuer lorsque le champ augmente.

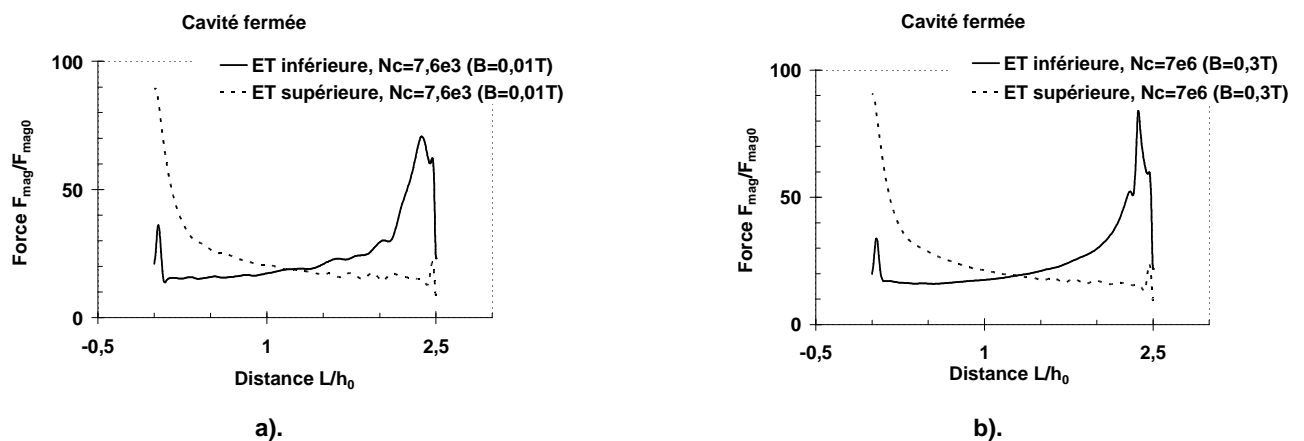


Figure 6.13. Distribution de la force paramagnétique adimensionnelle pour les deux électrodes :
a). $B = 0,01T$ avec $Nc = 7,6 \times 10^3$, **b).** $B = 0,3T$ avec $Nc = 7 \times 10^6$.

Ces différentes figures montrent la complexité des phénomènes, complexité qui résulte du couplage fort entre l'hydrodynamique de l'écoulement et le champ de concentration.

Les recirculations contrôlent la répartition de la densité de courant limite, *figure 6.14*. Sur l'électrode inférieure l'hydrodynamique est analogue à l'écoulement sur une plaque plane avec le bord d'attaque localisé sur le coin, jonction de l'électrode avec la paroi isolante. Cette région correspond au gradient de concentration maximum ce qui donne la densité de courant maximum.

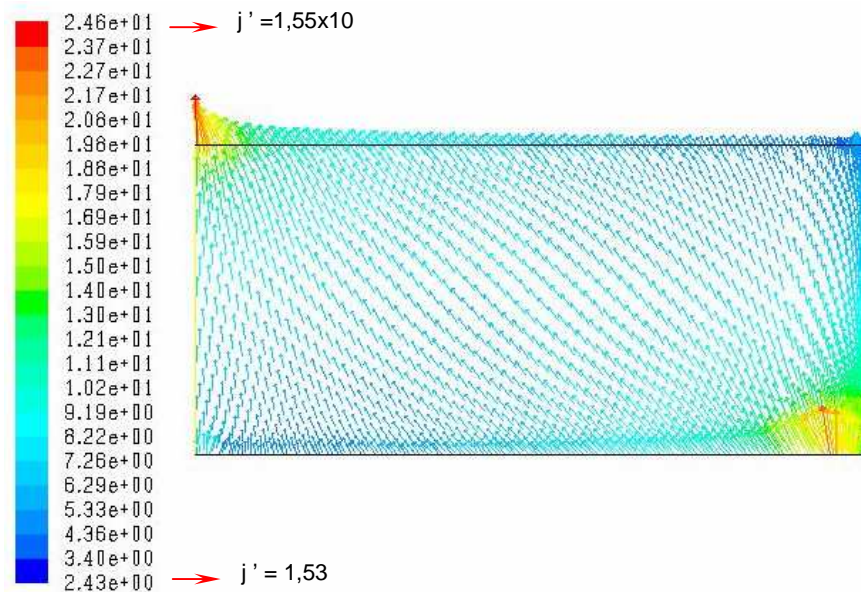


Figure 6.14. Vecteur de densité de courant limite pour $B=0,3 \text{ T}$ soit $Nc = 7 \times 10^6$ (et $Ra \approx 10^{10}$).

Le coin supérieur est un peu différent puisqu'il correspond à un point d'arrêt ne produisant pas le même gradient de concentration. Une interprétation semblable peut être avancée sur l'électrode supérieure au voisinage de l'axe qui correspond aussi à un pseudo bord d'attaque produisant aussi un fort gradient de concentration et donc une forte densité de courant.

L'ensemble des résultats illustrés peut être synthétisé de la manière suivante : Sous l'action des gradients de pression longitudinaux qui résultent des variations de concentration des espèces actives, un tourbillon à grande échelle apparaît le long des parois supérieure et inférieure dans les couches limites, qui se boucle sur l'axe par un écoulement ascendant et sur les parois isolantes par un écoulement descendant. Cette circulation d'ensemble génère par entraînement visqueux deux tourbillons secondaires co-rotatifs puisque entraînés par les deux couches limites supérieure et inférieure.

Lorsque le champ augmente en gardant des valeurs modérées, les forces magnétiques réduisent l'influence des forces d'Archimède ce qui a tendance à réduire le champ de vitesse. Cependant, du fait des recirculations, des gradients de concentration apparaissent au voisinage des parois isolantes donnant naissance à des forces d'origine paramagnétique qui influent sur le tourbillon supplémentaire dans le coin inférieur. Evidemment lorsque le champ magnétique devient très fort les forces magnétiques dominant totalement et contrôlent les écoulements ce qui correspond aux lois de puissance exprimées dans l'analyse expérimentale. Toute cette étude montre la complexité du couplage entre le champ de vitesse et le champ de concentration.

V.4.2 Canal ouvert avec électrode horizontale $h=10\text{mm}$

La résolution numérique a été aussi effectuée pour le cas du canal ouvert immergé dans un récipient cylindrique (*figure 6.1*). Dans ce cas, l'écoulement se développe beaucoup plus librement ce qui permet aussi aux instabilités hydrodynamiques d'apparaître plus tôt, ce qui limite l'étude laminaire et permanente à la valeur $B=0,2T$. Cette étude a nécessité un nouveau maillage représenté sur la figure ci dessous.

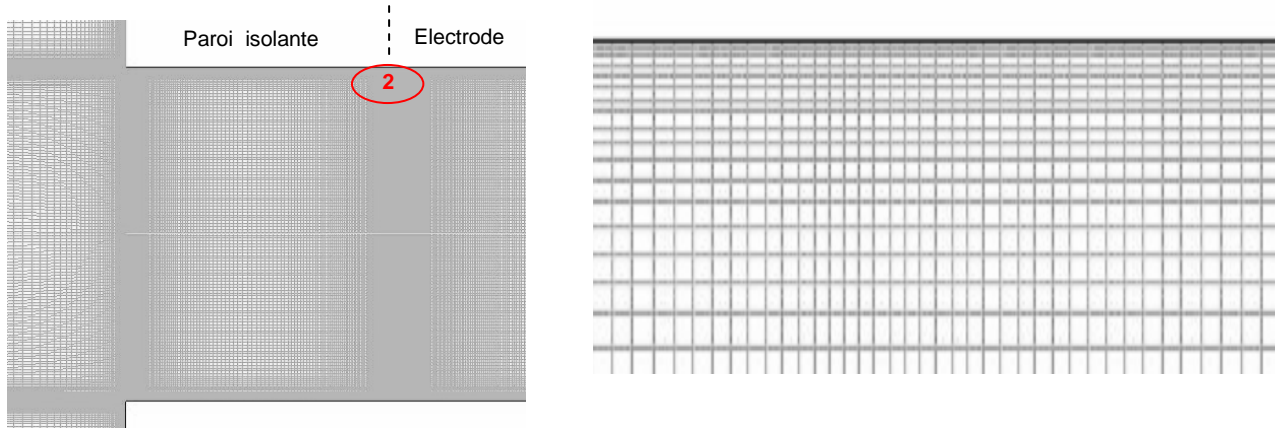


Figure 6.15. A gauche une partie du maillage principal, à droite zoom de la zone (2) proche de la jonction entre électrode et paroi.

La dimension de la première maille est égale à 5×10^{-6} , tandis que celles qui suivent augmentent avec un facteur d'accroissement égal à $1,1$. Sur la totalité du domaine de calcul, le nombre de maille est égal à 214480.

Evidemment le fait que le canal soit ouvert modifie beaucoup l'hydrodynamique interne du fait que le bouclage des lignes de courant peut s'effectuer à l'extérieur. Pour une valeur du champ magnétique $B=0,2T$ la configuration de l'écoulement est représentée sur la figure suivante.

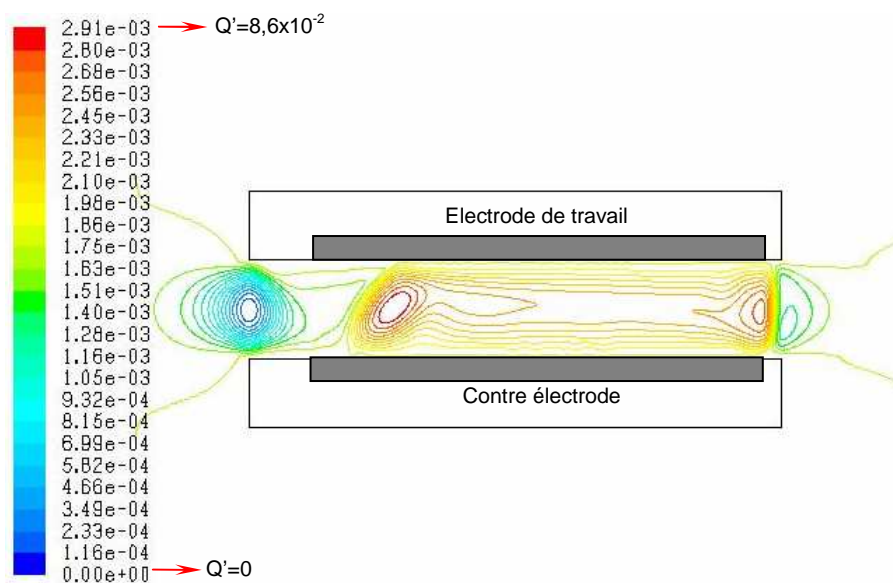


Figure 6.16. Configuration de l'écoulement quasi-gravitaire en présence d'un champ magnétique modéré $B=0,2T$ ($Nc = 7,6 \times 10^3$). $Ra \approx 10^{10}$.

Dans ces circonstances la géométrie ne présente plus de symétrie axiale ($x'=0$). La densité ne correspond pas à une distribution stable et par conséquent un écoulement recirculant s'établit entre les deux électrodes. La différence avec le cas précédent du canal fermé vient du fait que la symétrie étant supprimée l'écoulement s'établit sur la totalité de la longueur de la cellule. Les particules légères remontent au voisinage de l'extrémité droite du canal alors que les lourdes redescendent vers l'extrémité gauche. Ce tourbillon à grande échelle entraîne par viscosité le fluide à l'intérieur de la cavité formant deux tourbillons secondaires co-rotatif (Il y en avait quatre dans le canal fermé). Par ailleurs du fait de l'absence de paroi d'extrémité, deux tourbillons supplémentaires apparaissent à l'extérieur des électrodes, à gauche et à droite peut être provoqués par les variations de pression entre l'intérieur et l'extérieur du canal et aux effets de coin, le tourbillon de gauche étant plus prononcé puisque localisé encore à l'intérieur du canal. Cette situation correspond bien aux observations expérimentales. La distribution du champ de vitesse, *figure 6.17* confirme la distribution des lignes de courant.

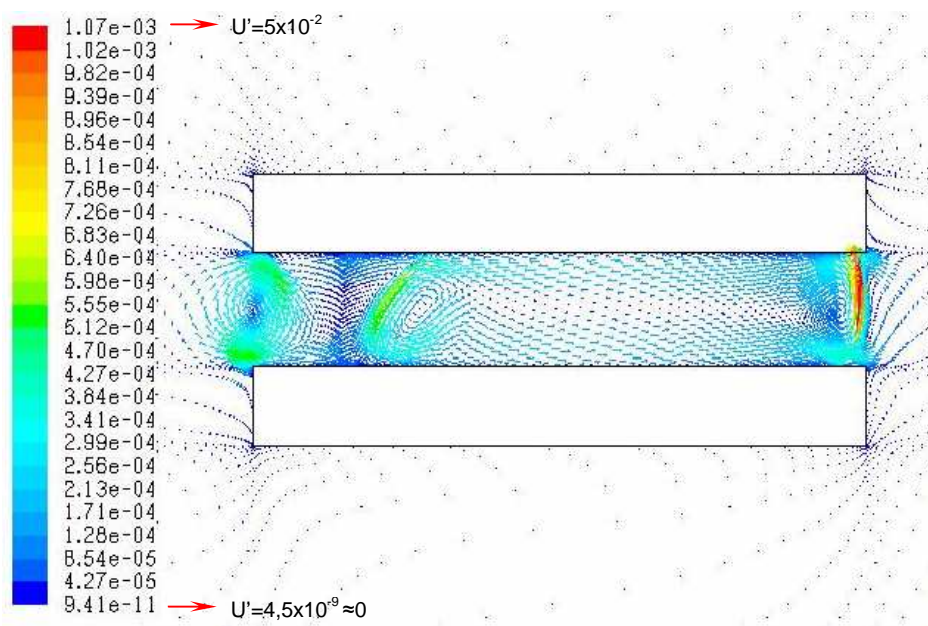


Figure 6.17. Distribution du vecteur vitesse. $Nc = 0$ pour $B = 0T$.

Par ailleurs sur la figure suivante, un zoom des régions d'extrémité (*figure 6.17*) précise l'existence des tourbillons de bout.

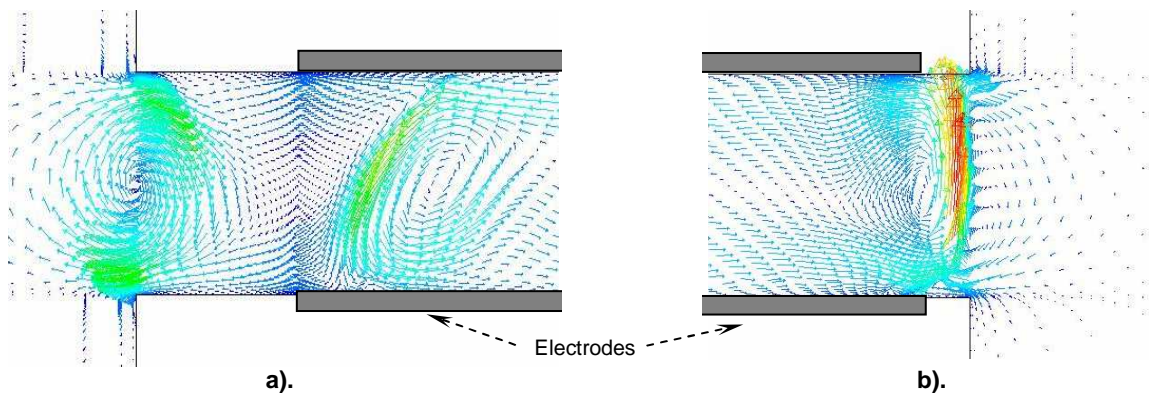


Figure 6.18. Distribution du vecteur vitesse. $Nc = 0$ pour $B = 0T$, avec $(Ra \approx 10^{10})$
a). Pour le bord d'attaque, b). Pour le bord de fuite.

Ces tourbillons sont contrarotatifs par rapport à ceux localisés dans la région centrale. Ceci confirme qu'ils sont générés par les variations de pression intérieur extérieur à la cavité et non par entraînement visqueux comme les tourbillons internes.

Il est évident que le champ de concentration des espèces actives est aussi modifié d'une manière importante quand s'ajoute le champ magnétique. Pour bien analyser la configuration des écoulements il est utile de s'appuyer sur la distribution des pressions le long des deux électrodes, représentées sur la figure suivante.

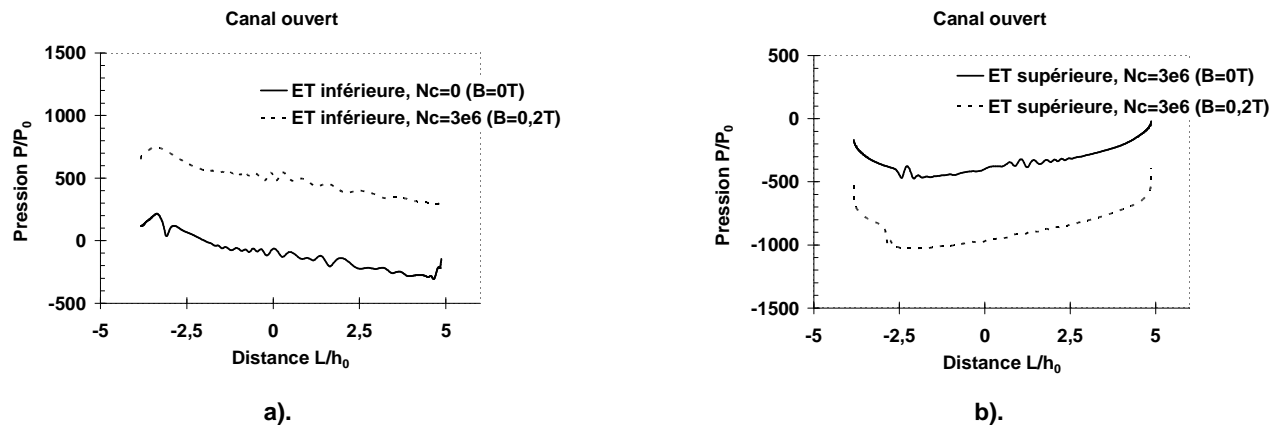


Figure 6.19. Profils des pressions adimensionnelles le long des électrodes avec et sans champ magnétique
a). Electrode inférieure, **b).** Electrode supérieure.

La figure montre une légère diminution du gradient de pression sur l'électrode inférieure lorsque le champ magnétique augmente. Il apparaît aussi sur la *figure 6.20b* la variation de pression adverse importante entre l'extrémité de l'électrode supérieure et l'extérieure du canal qui correspond à la création du tourbillon d'extrémité forcément contrarotatif.

Cette dépression est plus importante sur le bord d'attaque que sur le bord de fuite ce qui explique que le tourbillon de gauche soit plus intense que le tourbillon de droite. Ce résultat est en parfait accord avec les observations expérimentales.

D'autre part, le gradient de pression n'est pas le seul paramètre responsable de l'écoulement. Les forces magnétiques longitudinales interviennent aussi dans l'écoulement résultant de la combinaison des deux.

Ceci explique que bien que le gradient de pression augmente au bord d'attaque l'écoulement est finalement moins intense sous champ. Le tracé des vecteurs force paramagnétique est présenté sur la figure suivante :

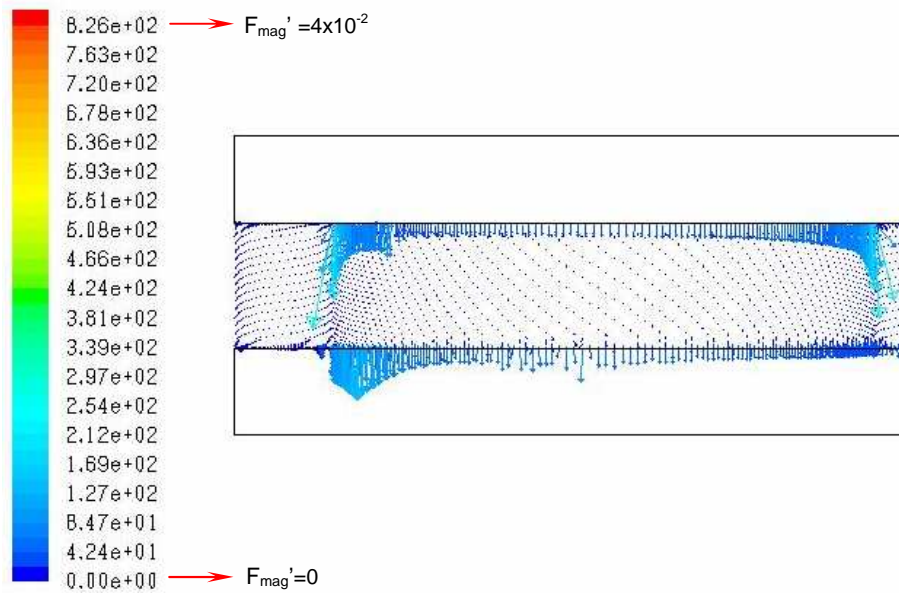


Figure 6.20. Vecteur de la force paramagnétique sur la totalité du domaine intérieur pour $B=0,2T$ avec $Nc=3 \times 10^3$.

La distribution du champ de force paramagnétique dans la totalité du domaine est en accord avec l'analyse proposée pour la configuration de l'écoulement.

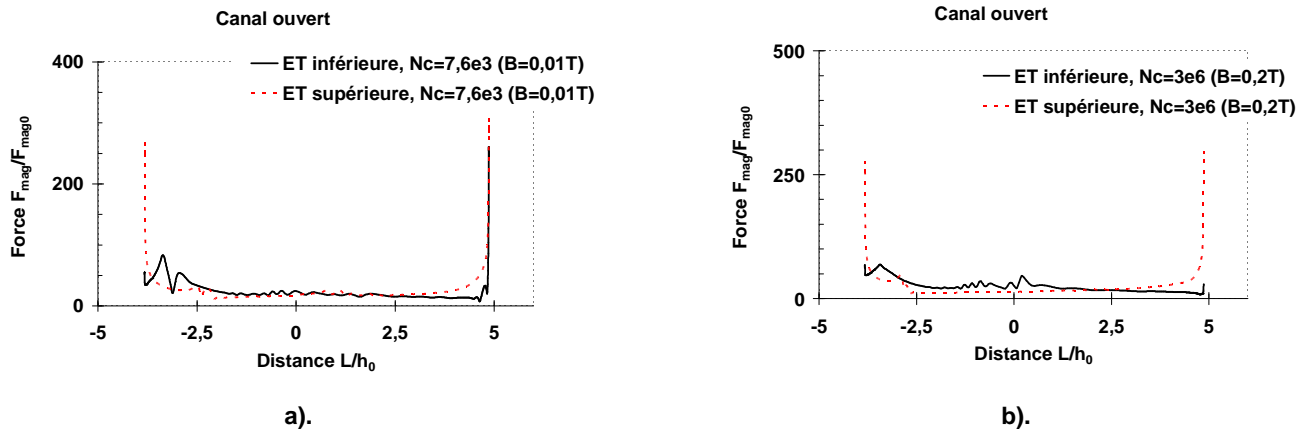


Figure 6.21. Distribution de la force paramagnétique adimensionnelle pour les deux électrodes :
a). $B = 0,01T$ avec $Nc = 7,6 \times 10^6$, **b).** $B = 0,2T$ avec $Nc=3 \times 10^3$

La figure 6.21 montre bien une augmentation de la force paramagnétique aux voisinages des extrémités des électrodes dans les zones correspondant à la présence de gradients de concentration élevés générés par les recirculations hydrodynamiques.

La distribution du vecteur densité de courant représentée sur la figure ci dessous dépend évidemment fortement de la distribution hydrodynamique.

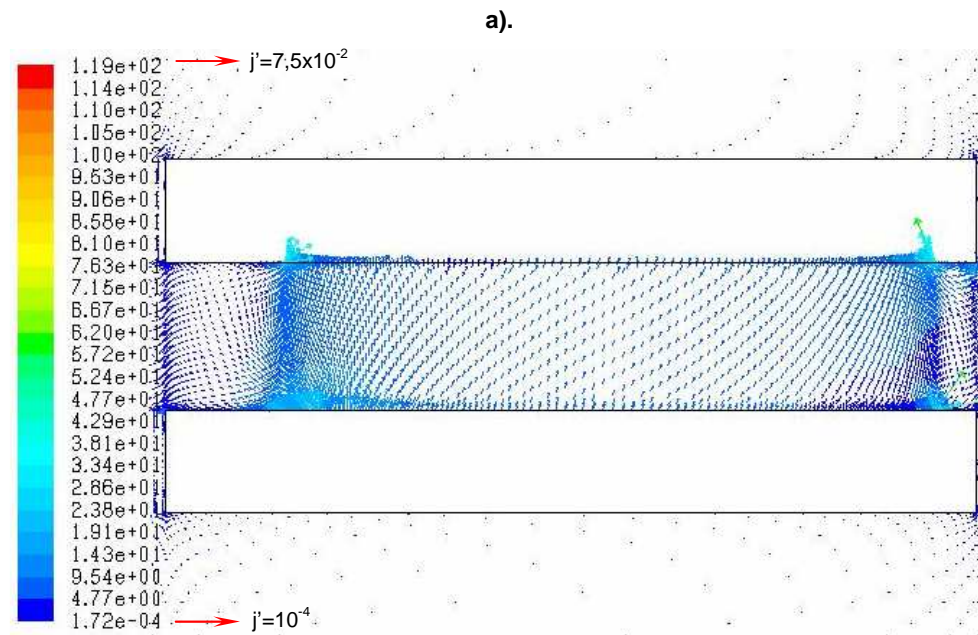


Figure 6.22. Vecteur densité du courant limite pour $B = 0T$.

Cette distribution varie évidemment avec la valeur du champ magnétique. La figure suivante correspond à la distribution de la densité de courant pour $B = 0,2T$:

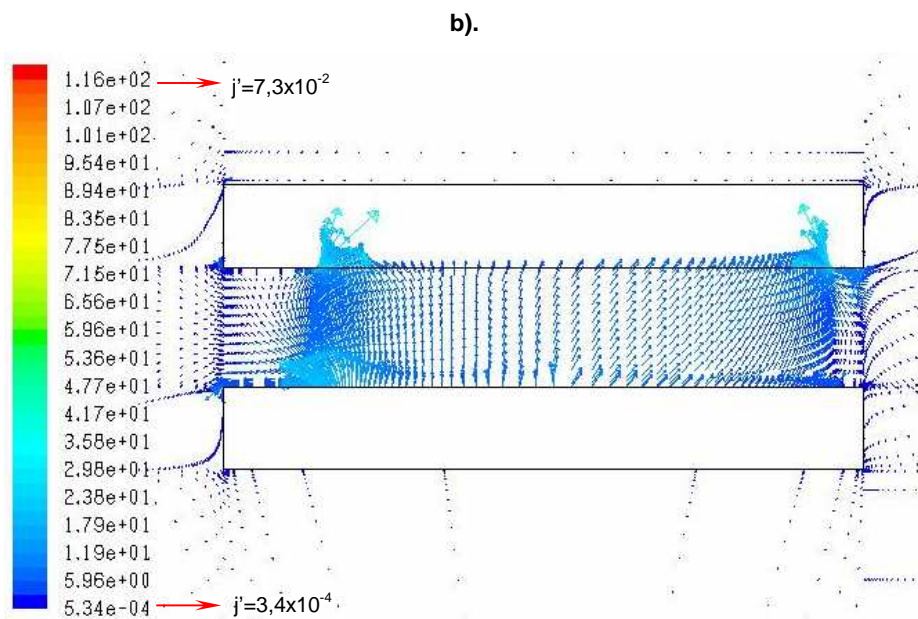


Figure 6.23. Vecteur de la densité du courant limite pour $B = 0,2T$ avec $Nc = 3 \times 10^3$.

Les deux figures montrent la diminution de la densité de courant local lorsque le champ magnétique augmente ce qui est dû au freinage de la convection engendrée par les forces magnétiques.

VI.5 Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux

Cette partie a pour objectif de valider le modèle, et de prouver l'existence réelle des forces paramagnétiques sans négliger l'existence de la force de Lorentz aux bords des électrodes. La modélisation effectuée prend en considération les effets à la fois de la convection naturelle et de la convection magnétique dus à la force paramagnétique. Le même choix de dimension a été retenu pour le cas du canal fermé et du canal ouvert pour pouvoir établir une comparaison entre les deux.

Dans les deux cas, les forces paramagnétiques ont tendance à accélérer le passage à des instabilités hydrodynamiques. Les calculs montrent que ce passage se produit pour une valeur du champ proche de $B=0,3T$ avec $Nc=7 \times 10^6$ pour la cavité fermée, et $B=0,23T$ avec $Nc=4 \times 10^6$ pour le canal ouvert. Il est clair que le passage stable instable se produit pour une valeur de champ plus faible pour le canal ouvert notamment en raison de l'influence des forces magnétiques et des gradients de pression non équilibrés entre l'intérieur du canal et l'extérieur.

VI.5.1 Cavité fermée

La densité de courant moyenne correspond à l'intégrale du courant total ramené à la surface des électrodes. La *figure 6.24*, compare les résultats numériques avec les résultats expérimentaux de la densité de courant adimensionnelle avec le nombre de champ Nc .

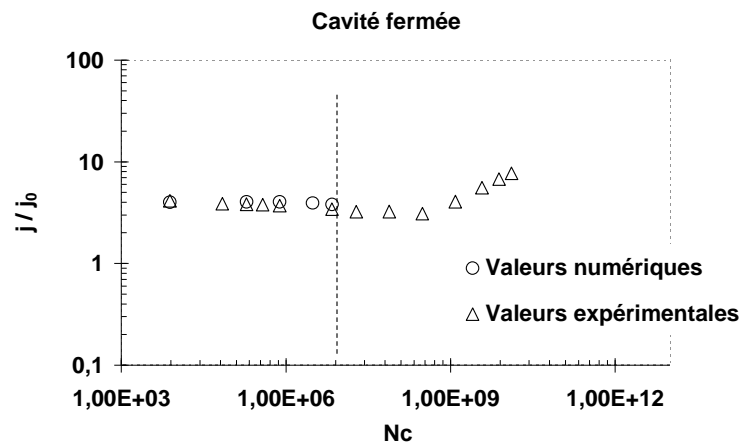


Figure 6.24. Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux pour le cas de la cavité fermée : densité de courant limite adimensionnelle en fonction du nombre de champ Nc .

La concordance des résultats est quasi parfaite et met en évidence la valeur du champ correspondant à la transition vers les instabilités. Il serait important de poursuivre l'étude pour vérifier la loi en $B^{2/3}$ correspondant aux champs forts où l'écoulement est totalement contrôlé par les forces paramagnétiques.

VI.5.2 Canal ouvert

Les mêmes calculs effectués pour le canal ouvert montrent une bonne concordance des résultats. Ils montrent également que la transition vers le régime non permanent se produit pour un champ plus faible que dans le cas précédent.

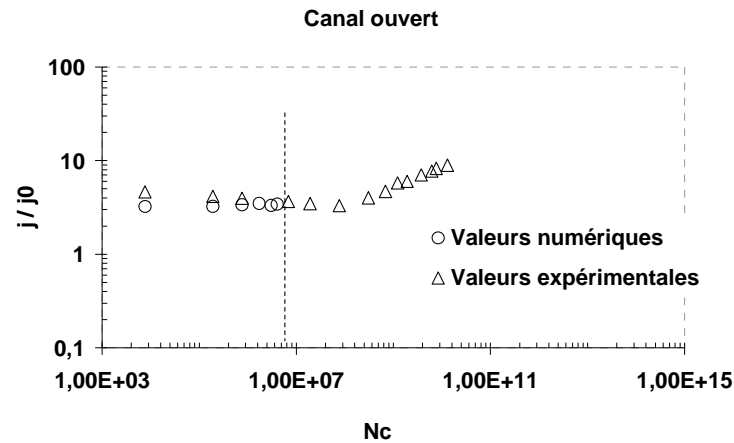


Figure 5.25. Comparaison entre les résultats numériques et les travaux expérimentaux pour le cas du canal ouvert : densité de courant limite adimensionnelle en fonction du nombre de champ N_c .

En fin, dans ce cas la présence de la force de Lorentz perturbe l'analyse et se manifeste notamment par un écart avec les valeurs expérimentales qui restent modérées.

VI.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre numérique a été de valider par une confrontation des résultats théoriques et expérimentaux, l'existence controversée des forces paramagnétiques. L'analyse faite ne porte que sur de faibles valeurs du champ et ne permettent pas d'atteindre la zone où les forces paramagnétiques dominent totalement l'écoulement correspondant à la loi en $B^{2/3}$.

Cependant, dans la gamme de paramètres traités, la concordance des résultats numériques et expérimentaux est très bonne et permet néanmoins de conclure avec une bonne fiabilité sur l'existence du champ de force.

Sur le plan théorique, il serait bon d'accéder par une autre voie que celle proposée par les auteurs cités dans les références à l'expression des forces paramagnétiques en s'appuyant sur le calcul direct du champ de force comparé à l'approche énergétique proposée jusqu'à présent. Par ailleurs le modèle numérique présenté semble fiable et bien structuré sur le plan de l'analyse des phénomènes. Cependant, une poursuite de cette étude tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental est envisageable en bénéficiant notamment des infrastructures incomparables du *LCMI* à Grenoble.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était de mettre en évidence l'influence des forces paramagnétiques sur les processus de transfert de matière en électrochimie en utilisant une géométrie aussi simple que possible pour faciliter l'analyse. Le choix d'une cellule parallélépipédique résulte de cette volonté. Cependant malgré la simplicité géométrique, l'analyse de l'écoulement demeure difficile du fait notamment de la juxtaposition de deux champs de forces principaux : les forces d'origine paramagnétique et les forces d'Archimède. Par ailleurs l'existence des forces électromagnétiques même modérées, figurent également parmi les éléments perturbateurs.

Selon les circonstances, le champ de force résultant de la poussée d'Archimède peut être stable ou instable. Lorsque le champ magnétique est appliqué ce champ de force est modifié. Quelle que soit la situation, lorsque le champ devient très intense l'écoulement est totalement contrôlé par les forces magnétiques, ce qui explique l'existence d'une loi universelle en $B^{2/3}$ qui peut être retrouvée par des considérations phénoménologiques.

L'analyse expérimentale et théorique est rendue délicate en raison du couplage fort entre les équations de Navier-Stokes et les équations de transfert. Un couplage fort signifie que les deux champs, vitesse et concentration, agissent l'un sur l'autre et nécessitent d'être étudiés simultanément.

L'objectif initial du travail était d'aborder à la fois le problème sur le plan expérimental et sur le plan théorique de manière à conclure par la comparaison des résultats. Cependant cette comparaison est incomplète actuellement du fait des instabilités numériques (qui ont également une existence physique) qui se manifestent à partir des valeurs modérées du champ magnétique. Cette instabilité se manifeste même pour une modélisation numérique simplifiée qui néglige l'influence des forces électromagnétiques.

Sur le plan expérimental, le travail s'est appuyé sur l'exploitation de la même cellule expérimentale dans deux circonstances correspondant pour l'une à un canal ouvert, un écoulement à débit non nul peut donc s'établir dans ce canal et pour l'autre à un canal obstrué aux deux extrémités correspondant à un débit global forcément nul. Cette dernière circonstance est plus évidente quant à l'analyse recherchée puisque la distribution de courant est contrainte dans la direction parallèle au champ magnétique, ce qui annule l'effet des forces électromagnétiques. Par ailleurs l'analyse expérimentale a été menée avec différentes hauteurs de canal.

L'ensemble des résultats portant à la fois sur les paramètres électriques et hydrodynamiques est en accord avec une interprétation basée sur l'existence des forces magnétiques. L'analyse expérimentale révèle un écoulement général sous forme de rouleaux co-rotatifs pour l'essentiel sauf en ce qui concerne les extrémités où il apparaît des tourbillons contrarotatifs dans le cas du canal ouvert.

L'étude phénoménologique établit clairement la loi en $B^{2/3}$, observée par tous les expérimentateurs et établie pour la première fois dans le cadre de ce travail. Cette analyse

révèle par ailleurs le rôle joué par un paramètre baptisé nombre de champ qui s'interprète comme le rapport des forces magnétiques aux forces de viscosité. L'interprétation globale des modifications du transfert de matière par les forces magnétiques dans la situation géométrique caractérisant les expériences présentées, peut être énoncée ainsi :

Sous l'action des gradients de masse volumique, notamment lorsque ceux-ci correspondent à une situation instable, un écoulement d'origine gravitaire s'établit dans le canal. Lorsque le champ magnétique est imposé perpendiculairement aux électrodes, des forces volumiques se manifestent, d'origine paramagnétique, qui s'ajoutent aux forces gravitaires en diminuant artificiellement la poussée d'Archimède sur les particules légères. Dans ces conditions et dans une première phase correspondant aux champs faibles, l'intensité des écoulements a tendance à s'atténuer. Cette première phase a été bien identifiée à la fois sur le plan expérimental et sur le plan théorique (numérique) les résultats des deux approches étant parfaitement concordants. Lorsque le champ de force devient suffisamment intense pour masquer l'effet de la poussée d'Archimède, le champ magnétique contrôle totalement l'écoulement. L'évolution suit alors une loi universelle qui ne dépend pas de la configuration gravitaire initiale et obéit à la loi identifiée par une analyse phénoménologique.

Perspectives :

Sur le plan numérique l'approche a été limitée aux cas permanents en situation bidimensionnelle. Malgré ces hypothèses qui simplifient le travail, le modèle numérique nécessite un soin particulier en raison du couplage fort entre le champ de concentration qui dépend de la configuration hydrodynamique et le champ de vitesse qui dépend des forces paramagnétiques et donc du champ de concentration. Il convient donc d'adapter le maillage pour décrire avec une précision suffisante les couches limites et notamment les couches de diffusion qui sont particulièrement fines pour les nombres de Schmidt élevés. Cette première approche numérique proposée pour décrire l'influence des forces magnétiques devra être prolongée dans une approche ultérieure dans deux directions :

- La première concerne la prise en compte des termes non permanents dans le modèle permettant de prolonger l'étude vers les champs forts pour lesquels des instabilités hydrodynamiques se manifestent.

- La deuxième concerne les champs très forts pour lesquels des fluctuations turbulentes apparaissent. Dans ce cas il est évident que le problème de la modélisation devient plus ardu puisque se pose alors la difficulté de décrire d'une manière globale le rôle de la turbulence.

Sur le plan expérimental il serait vraiment très intéressant de poursuivre l'étude en accédant à des champs encore plus intenses pour accroître la description des corrélations. Par ailleurs l'enregistrement du champ de vitesse pour les champs forts serait très utile notamment pour valider le modèle numérique de manière plus précise que celle consistant à comparer des quantités globales comme le taux de transfert moyen par exemple.

Il pourrait être utile aussi de réfléchir à une nouvelle conception de cellule expérimentale permettant vraiment de supprimer tous les effets de bords parasites qui se traduisent souvent par l'apparition de forces d'origine électromagnétique qui perturbent l'analyse. Il convient notamment d'apporter un soin tout particulier aux aspects géométriques, planéité et parallélisme des électrodes et perpendicularité avec la direction du champ magnétique.

Enfin sur un plan plus fondamental, il serait très important de reprendre la description théorique du champ de forces paramagnétiques. La description actuelle repose sur une méthode globale qui s'appuie sur une approche énergétique. Une méthode plus locale reposant sur l'intégrale des forces exercées sur chaque particule électro-active pourrait clore définitivement la controverse.

Références bibliographiques

- [1] F. Coeuret, A. Storck, *Eléments de Génie Electrochimique*, Lavoisier, 1984.
- [2] V. D. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hal, 1962.
- [3] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons.
- [4] C. W. Tobias, M. Eisenberg, R. Wilke, Diffusion and convection in electrolysis: theoretical review, *Electrochem. Ionic. Crystals*, 99, No.12, 359C (1952).
- [5] J. S. Newman, *Electrochemical systems*, Prentice Hall.
- [6] J. S. Newman, Engineering design of electrochemical systems, *Industrial and Engineering Chemistry*, 60 (1968).
- [7] P. Ozil, *Génie Electrochimie*, ENSEEG, INPG, 1998
- [8] J. Josserand, modélisation des processus de l'électrodéposition continue, *Thèse Grenoble*, INPG (1994)
- [9] L. Bortels, J. Deconinck, B. Van Den Bossche, The multi-dimensional upwinding methode as a new simulation tool for the analysis of multi-ion electrolytes controlled by diffusion convection and migration. Part1. Steady state analysis of a parallel plane flow channel, *J. Electroanalytical Chemistry*, 404 (1996) 15.
- [10] A. B. Babajide, T. Z. Fahidy, A model of natural convection: application to the dynamics of electrolysis, *Chemical Engineering Science*, 26 (1971) 969.
- [11] J. R. Selman, J. Newman, Free convection mass transfer with a supporting electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 118, N.7 (1971) 1070.
- [12] T. Taylor, T. J. Hanratty, Influence of natural convection on mass transfer rates for the electrolysis of ferricyanide ions, *Electrochimica. Acta*, 19 (1974) 529.
- [13] F. Alavyoon, Unsteady natural convection and mass transfer in copper electrolysis with a supporting electrolyte, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 333.
- [14] A. Eklund, F. Alavyoon, R.I. Karlsson, Theoretical and experimental studies of free convection and stratification of electrolyte in a refining cell-II. Influence of the supporting electrolyte, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 695.
- [15] C.F. Oduoza, A.A. Wragg, M.A. Patrick, Mixed convection mass transfer studies of opposing and aiding flow in parallel plate electrochemical flow cell, *J. Applied Electrochemistry* 28 (1998) 697.
- [16] S. Kawai, K. Nishikawa, Y. Fukunaka, S. Kida, Numerical simulation of transient natural convection induced by electrochemical reactions confined between vertical plane Cu electrodes, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 257.
- [17] F. R. McLarnon, R.H. Muller, C. W. Tobias, Interferometric study of combined forced and natural convection, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2202.
- [18] A. P. Grigin, A. D. Davydov, Limiting current of electrochemical deposition of copper from copper sulfate and sulfuric acid solution on a vertical electrode under condition of natural convection, *J. Electroanalytical Chemistry* 493 (2000) 15.
- [19] V. M. Volgin, A. D. Davydov, Natural convection instability of electrochemical systems: A Review, *Russian Journal of Electrochemistry*, 42 (2006) 635.
- [20] D. A. Bograchev, A. D. Davydov, Non steady state natural convection in a model electrochemical system with vertical and horizontal plane electrodes, *Russian Journal of Electrochemistry*, 39 (2003) 1082.
- [21] H.D. Beahr, K. Stephan, *Heat and Mass Transfert*, Springer 1998

- [22] T. Z. Fahidy, Magneto electrolysis, *Journal of applied electrochemistry*, 13 (1983) 553 (review)
- [23] R. A. Tacken and L. J. J. Janssen, Applications of magneto electrolysis, *J. Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 1 (review)
- [24] A. Olivier, contribution à l'étude des effets magnéto-électrochimiques en solution aqueuse, *Doctorat d'état Université de Reims*, (1979)
- [25] R. Aogaki, K. Fueki and T. Makaido, Application of magnetohydrodynamic effect to the analysis of electrochemical reactions, *Denki Kagaku*, 43 (1975) 504-514.
- [26] R. Aogaki, K. Fueki and T. Makaido, Diffusion process in viscous flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes, *Denki Kagaku*, 44 (1976) 89.
- [27] G. B. Ngo Boum, Etude numérique du transport de matière au sien d'un électrolyte : effet d'un champ magnétique, *Thèse Grenoble, INPG* (1998).
- [28] G. B. Ngo Boum, A. Alemany, Numerical simulation of electrochemical mass transfer in electromagnetically forced channel flows, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 1749.
- [29] P. Olivas, On the fluid mechanics of electrochemical coating and spray painting, *Thèse Grenoble, INPG* (2001).
- [30] P. Olivas, A. Alemany, F. Bark, Electromagnetic control of electroplating of a cylinder in forced convection, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 19
- [31] O. Aaboubi, Etude de l'influence du champ magnétique sur les phénomènes de transport de masse en électrochimie: impédance magnéto-électrochimique, *Thèse Université de Reims*, (1991)
- [32] O. Devos, Contribution a l'étude de l'électrodéposition métallique sous champ magnétique : Analyses stationnaire et dynamique, *Thèse Université de Reims, URCA* (1997)
- [33] J-P. Chopart, Approche microscopique des processus interfaciaux à une électrode sous contrôle magnéto-électrochimie, *Doctorat d'état, Reims*, (1998)
- [34] J-P. Chopart, O. Aaboubi, E. Merienne, A. Olivier, J. Amblard, MHD-control on limiting faradic currents, *Energy conversion and management* 43 (2002) 365.
- [35] O. Aaboubi, J-P. Chopart, A. Olivier, P. Los, Magneto hydrodynamic transfer function applied to ultramicroelectrode systems, *Energy conversion and management* 43(2002) 373.
- [36] O. Aaboubi, J-P. Chopart, A. Olivier, P. Los, Electrochemical investigation of the magnetic field influence on mass transport toward on ultramicrodisk, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2) E125-E130 (2003).
- [37] T. Z. Fahidy, Hydrodynamic models in magneto electrolysis, *Electrochimica Acta*, 18 (1973) 607
- [38] T. Z. Fahidy, Augmentation of natural convection mass transfer via magneto electrolysis, *The Chemical Engineering Journal*, 7 (1974) 21
- [39] K. Kim, T. Z. Fahidy, An analysis of free convection magneto electrolysis in constant magnetic field, *J. Electrochem. Soc.*, 142, No. 12 (1995) 4196
- [40] C. Iwakura, T. Edamoto, H. Tamura, effect of relatively weak magnetic fields on electrochemical reactions, *Denki Kagaku*, 9 (1984) 596.
- [41] C. Iwakura, T. Edamoto, H. Tamura, effect of stronger magnetic fields on electrochemical reactions, *Denki Kagaku*, 10 (1984) 654.
- [42] R. N. O'Brien, K. S. V. Santhanam, Electrochemical hydrodynamic in a magnetic field with laser interferometry, *Electrochimica Acta.*, 32 (1987) 1679.
- [43] K.M. Grant, J. W. Hemmert, H.S. White, Magnetic field driven convective transport at inlaid disk microelectrodes the dependence of flow patterns on electrode radius, *J. Electroanalytical Chemistry* 500, (2001) 95

- [44] O. Devos, O. Aaboubi, J-P. Chopart, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet, Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics?, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 1544
- [45] J-P. Chopart, A. Olivier, E. Merienne, J. Amblard, O. Aaboubi, A new experimental device for convective mass transfer analysis by electro kinetic hydrodynamic effect, *Electrochemical and solid state letters* 1(3)139 1998.
- [46] P. Fricoteaux, B. Jonvel, J-P. Chopart, Magnetic effect during copper deposition : diffusion process consideration, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9459.
- [47] J.R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, Foundations of electromagnetic theory, Fourth Edition (1993).
- [48] M. Waskaas, Short-term effects of magnetic fields on diffusion in stirred and unstirred paramagnetic solutions, *J. Phys. Ch*, 97 (1993) 6470, 100 (1996) 8612.
- [49] M. Waskaas, Magnetic field effect on electrode reactions, *Acta. Chemica. Scandinavica*, 50 (1996), 516, 521, 526.
- [50] M. Waskaas, Y. I. Kharkats, Magnetoconvection phenomena: A mechanism for influence of magnetic fields on electrochemical processes. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4876.
- [51] M. Waskaas, Y. I. Kharkats, Effect of magnetic fields on convection in solutions containing paramagnetic ions, *J. Electroanalytical. Chemistry*. 502 (2001) 51.
- [52] R. N. O'Brien, K. S. V. Santhanam, Magnetic field assisted convection in an electrolyte of nonuniform magnetic susceptibility, *J. Applied Electrochemistry*, 27 (1997) 573.
- [53] K. L. Rabah, J-P. Chopart, H. Schlorb, S. Saulnier, O. Aaboubi, M. Uhlemann, D. Elmi, J. Amblard, Analysis of the magnetic force effect on paramagnetic species, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571 (2004) 85.
- [54] M. Uhlemann, H. Schlorb, K. Msellak, J-P. Chopart, Electrochemical deposition of Cu under superimposition of high magnetic field, *Journal of the electrochemical society*, 151 (9) C598-C603 (2004).
- [55] S. Legeai, M. Chatelut, O. Vittori, J-P. Chopart, O. Aaboubi, Magnetic field influence on mass transport phenomena, *Electrochimica Acta*. 50 (2004), 51.
- [56] K. Msellak, Electrodeposition métallique sous contrôle MHD : Caractérisation physique et électrochimique, *Thèse Université de Reims, URCA* (2003)
- [57] S. R. Ragsdale, J. Lee, X. Gao, H.S. White, Magnetic field effects in electrochemistry. *J. Phys Chem B* (1996), 100:59, 13.
- [58] S. R. Ragsdale, K.M. Grant, H.S. White, Electrochemically generated magnetic forces. Enhanced transport of a paramagnetic redox species nonuniform magnetic fields, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13461.
- [59] N. Leventis, M. Chen, X. Gao, M. Canallas, P. Zhang, Electrochemistry with stationary disk and ring-disk millielectrode in magnetic fields, *J. Phys. Chem. B*, 102(1998) 3512.
- [60] N. Leventis et X. Gao, Steady state voltammetry with stationary disc millielectrodes in magnetic fields, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5832.
- [61] N. Leventis, A. Dass, Demonstration of the Elusive concentration gradient paramagnetic force, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4988.
- [62] G. Hinds, J. M. D. Coey, M. E. G. Lyons, Magneto-electrolysis of copper, *J. Appl. Phys.*, 38 (1998) 6447.
- [63] J. M. D. Coey, G. Hinds, M. E. G. Lyons, Magnetic field effect on fractal electrodeposits, *Europhys. Lett.*, 47 (1999), 267.
- [64] J. M. D. Coey, G. Hinds, Magnetic electrodeposition, *J. of Alloy and Compounds*, 326 (2001) 238.
- [65] G. Hinds, F. E. Spada, J. M. D. Coey, T. R. Ni Mhioichiochain, M. E. G. Lyons, Magnetic field effect on copper electrolysis, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 9487. 44c

- [66] G. Hinds, J. M. D. Coey, M. E. G. Lyons, Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport, *Electrochemistry Communication*, 3 (2001) 215
- [67] C. O'Reilly, G. Hinds, J.M.D. Coey, Effect of a magnetic field on electrodeposition chronoamperometry of Ag, Cu, Zn and Bi, *J. Electrochem. Soc.* 148 (10) C674-C678 (2001).
- [68] T. R. Ni Mhiochiochain, J. M. D. Coey, Adapted diffusion aggregation model for the effects of magnetic fields on fractal electrodepositions, *J. Magnetism and magnetic Materials* 226-230 (2001) 1281.
- [69] G. Hinds, F. M. F. Rhen, J.M.D.Coey, magnetic field effect on the rest potential of ferromagnetic electrodes, *IEEE Trans. Magnetics*, 38, (2002) 3216
- [70] T. R. Ni Mhiochiochain, J. M. D. Coey, Chirality of electro deposition grown in a magnetic field, *Physical Review E* 69 (2004) 061404.
- [71] J. M. D. Coey, F.M.F. Rhen, P.Dunne, S. McMurry, The magnetic concentration force is it real? *J. Solid State Electrochem.* (2007) 11:711-717.
- [72] L. Rabah, Convection par gradient de susceptibilité magnétique : Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer, *Thèse Université de Reims*, (2007).
- [73] M. Uhlemann, A. Krouse, J-P. Chopart, A. Gerbert, Electrochemical deposition of Co under the influence of High Magnetic fields, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (12) C817-C826 (2005).
- [74] M. Uhlemann, A. Gebert, M. Herrich, A. Krause, A. Cziraki, L. Schultz, Electrochemical deposition and modification of Cu/CoCu multilayer, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3005.
- [75] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, Investigation of nucleation processes under the influence of magnetic fields, *J Solid State Electrochem* (2007) 11:679-685.
- [76] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, The influence of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt, *Electrochimica Acta* 49 (2004), 4127.
- [77] A. Krause, J. Koza, A. Ispas, M. Uhlemann, A. Gebert, A. Bund,, Magnetic fields induced micro-convection phenomena inside the diffusion layer during the electrodeposition of Co, Ni and Cu, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6338.
- [78] S. Bodea, L. Vignon, R. Ballou, P. Molho, Electrochemical Growth of Iron Arborescences under In-Plane Magnetic Field: Morphology Symmetry Breaking, *Physical Review Letters* 83, N13 (1999) 2612
- [79] S. Bodea, V. Heresanu, R. Ballou, P. Molho, Magnetic properties of Fe arborescences grown by electrodeposition, *J. Magnetism and Magnetic Materials* 226-230 (2001) 1978
- [80] V. Heresanu, Electrodéposition sous champ magnétique de Zinc et de Fer. Propriétés magnétiques des arborescences de fer, *thèse INPG* (2003).
- [81] V. Heresanu, R. Ballou, P. Molho, Influence of the morphology on the magnetism of iron arborescences, *J. Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004) 2439
- [82] H. Matsushima, A. Bund, W. Plieth, S. Kikuchi, Y. Fukunaka, Copper electrodeposition in a magnetic field, *Electrochimica Acta* 53 (2007), 161.
- [83] T. Z. Fahidy, Characteristics of surfaces produced via magneto electrolytic deposition, *Progress in surface science*, 68 (2001) 155
- [84] H. Matsushima, T. Nohira, I. Mogi, Y. Ito, Effect of magnetic fields on iron electrodeposition, *Surface and Coatings Technology*, 179 (2004) 245.
- [85] H. Matsushima, A. Bund, W. Plieth, S. Kikuchi, Y. Fukunaka, Copper electrodeposition in a magnetic field, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 161.
- [86] J. A. Shercliff, A textbook of magnetohydrodynamics, *Pergamon Press* (1965).
- [87] K.M. Grant, J. W. Hemmert, H.S. White, Magnetic field controlled microfluidic transport, *J.Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 462.

- [88] M.D. Pullins, K.M. Grant, H.S. White, Microscale confinement of paramagnetic molecules in magnetic fields gradients surrounding ferromagnetic microelectrodes, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8989.
- [89] T. Z. Fahidy, An MHD based treatment of electrolysis in magnetic field generated inside a solenoid, *J. of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 551
- [90] R. Aogaki, Magnetic field effect in electrochemistry, *Magnetohydrodynamic*, 37 (2001), 143.
- [91] O. Devos, R. Aogaki, Transport of paramagnetic liquids under nonuniform high magnetic field, *Anal. Chem* 72. (2000) 2835
- [92] R. Aogaki et al, a new flow type cell by the application of magnetic microfluidic chip, *J. Solid State Electrochem*, (2007) 11:757-762.
- [93] A. Sugiyama, S. Morisaki, R. Aogaki, Mass transfer process by magneto-convection at solid-liquid interface in heterogeneous vertical magnetic field, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) 5322-5329.
- [94] A. Sugiyama, M. Hashiride, R. Morimoto, Y. Nagai, R. Aogaki, Application of the vertical micro-disk MHD electrode to the analysis of heterogeneous magneto-convection, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 5115-5124
- [95] S. Qian, H.H. Bau, Magnetohydrodynamic flow of RedOx electrolyte, *Physics of Fluids*, 17 (2005) 067105.
- [96] O. Andreev, A. Thess, Ch. Haberstroh, Visualization of magnetoconvection, *Physics of Fluids*, 15 12 (2003)
- [97] A. Bund, S. Koehler, H. H. Kuehnlein, W. Plieth, Magnetic field effectd in electrochemical reactions, *Electrochimica Acta* 49 (2003) 147.
- [98] A. Bund, H. H. Kuehnlein, Role of magnetic forces in electrochemical reactions at microstructures, *J. Pys. Chem. B* 109 (2005) 19845.
- [99] C. Cierpka, T. Weier, G. Gerbeth, M. Uhlemann, K. Echert, Copper deposition and dissolution in seemingly parallel electric and magnetic fields: Lorentz force distribution and flow configurations, *J. Solid State Electrochem* (2007) 11:687-701.
- [100] T. Weier, J. Huller, G. Gerbeth, F.P. Weiss, Lorentz Force influence on momentum and mass transfer in natural convection copper electrolysis, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 293.
- [101] O. Lioubashevski, E. Katz, I. Willner, Magnetic field effect on electrochemical processes: A theoretical hydrodynamic model, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5778.
- [102] V. M. Volgin, A. D. Davydov, D. A. Bograchev, Effect of uniform magnetic field on the stability of the Rayleigh Bénard convection in a binary electrolyte : A theoretical analysis, *Russian Journal of Electrochemistry*, 9 (2005) 925.
- [103] J.Qi, N.I. Wakayama, A. Yabe, Magnetic control of the thermal convection in electrically non-conducting or low-conducting paramagnetic fluids, *I. J. Heat and Mass Transfer* 44 (2001) 3043.
- [104] A. Benkhelifa, F. Penot, Sur la convection de Rayliegh : Caractérisation dynamique par PIV. *Revue des Energies Renouvelables Vol. 9 N° 4* (2006)34.
- [105] A. Benkhelifa, C.Fuentes, J-L Thhault, F. Penot, Convection naturelle a grand nombre de Rayliegh dans une couche horizontale de fluide, approche expérimentale. *13èmes journées internationales de Thermique, Albi, France, Aout 2007.*
- [106] A.VA.Getling, Rayleigh-Bénard Convection Structures and dynamics, *Worled Scientific* (1998).
- [107] E. Guyon, J-P. Hulin, L. Petit, Hydrodynamique physique, *CNRS Editions*.
- [108] F. M. White. Fluid Mechanics, *McGraw-Hill International Edition, Second Edition* (1988).

- [109] Ph. Mathon, A. Nouri, Magnetic control of electrochemical processes, *Fundamental and Applied MHD Conference, 15th Riga and 6th Pamir. Latvia, Juin 2005.*
- [110] Ph. Mathon, A. Nouri, A. Alemany, J. P. Chopart, V. Sobolik, Experimental Investigations of Electro-chemical Processes Controlled by High Magnetic Fields, *Magnetohydrodynamic Vol. 42 (2006), No. 2-3, pp. 3-9*
- [111] A. Nouri, Ph. Mathon , A. Alemany, J. P. Chopart, V. Sobolik, Experimental study of the influence of an intense magnetic field on the hydrodynamics and transport in the electrochemical processes” *5ième conférence de la Société Française d'Electrostatique. Grenoble 2006.*
- [112] Ph. Mathon, A. Nouri, A. Alemany, J.-P. Chopart, Experimental and Numerical Investigations of Electro-chemical Processes Controlled by High Magnetic Fields. *First International Seminar on Fluid Dynamics and Materials processing Alger, Juin 2007.*
- [113] A. Nouri, Ph. Mathon, A. Alemany, J.-P. Chopart, V. Sobolik, Influence of the magnetic forces on the electrochemical processes, *7th pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD, Presqu'île de Giens - France, September 2008.*
- [114] Ph. Mathon, A. Nouri, A. Alemany, J.-P. Chopart, V. Sobolik, Electro-chemical processes controlled by high magnetic fields: application to MHD sea water propulsion, *7th pamir International Conference on Fundamental and Applied MHD, Presqu'île de Giens - France, September 2008.*

